

Chemisches Zentralblatt

1937. II. Halbjahr

Nr. 4

28. Juli

A. Allgemeine und physikalische Chemie.

G. B. Manley, *Das Milliliter*. In bezug auf die Graduierung von Glasapp. ist vom NATIONAL PHYSICAL LABORATORY das Milliliter als Standard angenommen u. von der BRITISH STANDARDS INSTITUTION gutgeheißen worden. Seither werden in England alle Graduierungen in Millilitern ausgeführt, auch wenn von den Verbrauchern Graduierungen in cem verlangt werden. (Brit. J. Photogr. 84. Nr. 4022. 23. 8/6. 1937. British Labor. Ware Association, Ltd.)

THILO.

G. P. Baxter, O. Hönigschmid und P. Lebeau, *Siebenter Bericht der Atomgewichtskommission der internationalen Union für Chemie*. Inhaltlich ident. mit der C. 1937. I. 2921 referierten Arbeit. (Z. Elektrochem. angew. physik. Chem. 43. 263. April 1937.)

H. ERBE.

F. R. Hirsh jr., *Eine Bemerkung über die Suche nach dem Element 87*. Es wird über spektroskop. Unters. von $CsHSO_4$ berichtet, welches aus Lepidolith erhalten worden war. Zweck der Unters. war die $L\alpha_{1,2}$ von Element 87 zu finden. Spektrometerkristall war ein Calcit. Es gelang dem Vf., weder die Anwesenheit noch die Abwesenheit der Linien sicher festzustellen. (Physic. Rev. [2] 51. 584—86. 1/4. 1937. Ithaca, New York, Cornell Univ.)

GOTTFRIED.

* S. C. Biswas, *Der durch Zertrümmerungsangaben berechnete Massenunterschied ($2H^2 - He^4$)*. Zur Berechnung des Unterschiedes der M. zwischen einem H_2^2 -Mol. u. einem He-Atom werden 18 verschied. Zertrümmerungsrrkk. herangezogen. Der Wert des Ausdrucks $2H^2 - He^4$ wird zu $(23,44 \pm 0,32) \cdot 10^6$ eV bestimmt. Die Bindungsenergie des Deutons wird aus dem Ausdruck $H^1 + n_1 - H^2$ zu $2,17 \pm 0,25 \cdot 10^6$ eV erhalten. Dieser Wert für die Bindungsenergie des Deutons ist auf der Grundlage der Zertrümmerungsverss. u. der theort. Betrachtungen verschiedener Autoren wahrscheinlich. Der für den Ausdruck $2H^2 - He^4$ berechnete Wert ist mit der von COCKCROFT u. LEWIS (C. 1936. I. 4397) angegebenen Zertrümmerungsmassenskala vereinbar. (Sci. and Cult. 2. 467—68. März 1937. Dacca Univ.)

G. SCHMIDT.

John R. Huffman und H. C. Urey, *Trennen von Sauerstoffisotopen mit einer Fraktioniersäule*. (Vgl. vorl. Mitt. C. 1937. I. 1878.) Mit der früher beschriebenen Säule mit rotierenden u. ruhenden Kegeln wird eine fast 5-fache Anreicherung an H_2O^{18} erreicht. Bisher ist die Darst. von ca. 200 cem W. mit 0,85% H_2O^{18} gelungen. Vff. leiten eine Gleichung für die Geschwindigkeit der Konz.-Steigerung mit zunehmender Dest.-Dauer ab u. stellen befriedigende Übereinstimmung der berechneten mit den experimentell erhaltenen Werten fest. (Ind. Engng. Chem. 29. 531—35. Mai 1937. New York, Columbia Univ.)

R. K. MÜLLER.

E. Moles und T. Toral, *Die Molarverhältnisse $CO_2:O_2$ und $N_2O:O_2$. Neue Revision der Atomgewichte von Kohlenstoff und Stickstoff*. (Vgl. MOLES u. SALAZAR, C. 1935. II. 1496.) Während bisher das chem. At.-Gew. des C zu 12,00 angegeben wird, sprechen neuere Arbeiten dafür, daß der richtige Wert zwischen 12,005 u. 12,010 liegt. Mit der C. 1937. I. 4327 angegebenen Grenzdichtemeth. wird das Molarverhältnis $CO_2:N_2O:O_2$ neu bestimmt. Nach Verbesserungen der Meßtechnik erlaubt diese Meth., die Genauigkeit bei den meisten Hilfswerten bis zur Ordnung 10^{-5} zu steigern. Als absol. Werte der Litergewichte — auf 760 mm bezogen — werden folgende Daten gefunden: $O_2 = 1,428\ 94(0)$; $CO_2 = 1,976\ 93(8)$; $N_2O = 1,978\ 21(5)$. Mit diesen Werten u. dem chem. At.-Gew. des O = 16,0000 berechnen sich die At.-Gew. C = $12,007 \pm 0,0005$ u. N = $14,008(3) \pm 0,0005$. Beide Zahlen stimmen mit den von MOLES u. SALAZAR, l. c., angegebenen u. den aus den Isotopenmassen u. -häufigkeiten berechneten Werten überein. Es wird der Einfl. der Adsorption auf den At.-Gew.-Wert für C geprüft u. eine darauf fußende Deutung für die in neuesten Unters. mit der Mikrowaage von CAWOOD (C. 1935. II. 2330) u. a. gefundenen höheren Werte

*) Schwerer Wasserstoff s. auch S. 518, 519, 522, 526, 535, 537, 547, 548, 556.

vorgeschlagen. (Mh. Chem. 69. 342—62. Nov. 1936. Madrid, Instituto Nacional d. Fisica y Quimica.)

THILO.
Anton Skrabal, *Zur Stöchiometrie der Simultanreaktionen*. Im chem. Geschehen sind nach allen Erfahrungen Einzelrkk. selten, Systeme von Simultanrkk. bilden die Regel. — Ein Syst. aus n Simultanrkk. läßt sich mit Hilfe der n Umsatzvariablen beschreiben u. führt zu n Gleichgewichten. Bestehen zwischen den letzteren r Beziehungen, so genügen $n-r$ Systemvariable zur Beschreibung des Systems. — Maßgebend für den zeitlichen Verlauf der Simultanrkk. sind die Zeitableitungen der Umsatzvariablen oder die *Partialgeschwindigkeiten* des Systems. Gelten zwischen den letzteren stöchiometr. Beziehungen, so resultieren „Instabile“, wodurch sich das Zeitgesetz des Rk.-Ablaufes vereinfacht. Eine solche Vereinfachung tritt auch in Erscheinung, wenn einzelne Partialgeschwindigkeiten gegenüber den anderen derart rasch sind, daß sie zu „laufenden Gleichgewichten“ führen. Zwischen den Partialgeschwindigkeiten der letzteren u. denen der vom Gleichgewichte entfernteren Rkk. bestehen gleichfalls stöchiometr. Beziehungen. — Systeme mit raschen Teilrkk. können in 2 oder mehreren Rk.-Akten verlaufen, die voneinander durch Rk.-Pausen getrennt sind u. deren jeder später gegenüber dem vorhergehenden langsam verläuft. — *Katalysatoren* oder *Kontakte* heben aus einem Syst. von Simultanrkk. eine oder wenige der letzteren heraus, die als erster Akt einer Mehraktrk. verlaufen; sie bestimmen dadurch nicht nur die Geschwindigkeit u. die Rk.-Bahn, sondern weitgehend auch die Ausbeute (Verf. zur Gewinnung von KW-stoffen u. Alkoholen aus Generatorgas u. H). — Vf. zeigt schließlich, inwiefern zu „einseitigen Gleichgewichten“ führende Teilrkk. den Verlauf der Simultanrkk. beeinflussen. (Z. Elektrochem. angew. physik. Chem. 43. 309—18. Mai 1937. Graz, Univ., Chem. Inst.)

H. ERBE.
F. Hölzl, *Über den Ablauf zusammengesetzter Reaktionen in analogen Systemen*. Vf. zeigt, daß analoge Systeme unter gleichen Bedingungen häufig verschiedenartig reagieren, was durch potentiometr. Messungen selbst für einige Fälle erwiesen wird, in denen, wenn auch nicht völlig analoge, so doch nahe verwandte Stoffe als Endprod. auftreten, die anscheinend in allen Systemen eine Zwischen- bzw. Umwandlungsstufe gemeinsam haben. In gleicher Art zeigt Vf., daß in analogen Systemen ganz verschied. Teilrkk. die Geschwindigkeit der Bruttoreaktionen bestimmen können, was gelegentlich eine Umkehrung der Rk.-Folge verursachen kann (z. B. Blausäureverseifung vor oder nach ihrer Abspaltung aus einem komplexen Cyanid). Untersucht werden die Systeme: $H_3[Co(CN)_6] + H_2O$, $H_3[Co(CN)_6] + CH_3OH$, $H_3[Co(CN)_6] + C_2H_5OH$, $H_4[Fe(CN)_6] + H_2O$, $H_4[Fe(CN)_6] + CH_3OH$, $H_4[Fe(CN)_6] + C_2H_5OH$. (Z. Elektrochem. angew. physik. Chem. 43. 319—22. Mai 1937. Graz, Univ.)

H. ERBE.
J. T. Lemon und **T. M. Lowry**, *Eigenschaften der Oxyde des Stickstoffs*. V. Verbrennung im System Salpetersäureanhydrid-Ozon. (IV. vgl. C. 1936. II. 442.) Beim Überleiten von O_3 - O_2 -Gemisch über N_2O_5 tritt ein blaues, NO_3 enthaltendes Gas auf. Wird dieses im Verbrennungsrohr entzündet, so wandert die Flamme nach beiden Enden des Rohres u. läßt NO_2 zurück. Die Rk. verläuft vermutlich nach der Gleichung $NO_3 + O_3 = NO_2 + 2 O_2$. (J. chem. Soc. [London] 1936. 1409—12. Okt. Cambridge, Univ.)

WAGNER.
A. Farkas und **L. Farkas**, *Der Mechanismus einiger katalytischer Austauschreaktionen des schweren Wasserstoffs*. In der vorliegenden Arbeit soll zur Frage nach dem Mechanismus des katalyt. Austausches zwischen W. u. Wasserstoff an Pt beigetragen werden durch Vgl. der Austauschkr. in Dampf- u. fl. Phase, durch Variation des Austauschpartners u. durch systemat. Vgl. der Austauschkr. u. der o-p-Wasserstoffumwandlung. Es kann wahrscheinlich gemacht werden, daß der geschwindigkeitsbestimmende Schritt die Spaltung des Wasserstoffmol. in Atome, wie schon früher aus ähnlichen Vers. geschlossen wurde (z. B. FARKAS, C. 1937. I. 4488), u. nicht die darauf folgende Ionisierung des Wasserstoffes ist. — Der Austausch von Wasserstoffatomen zwischen gasförmigem Deuterium u. W. sowie einigen Alkoholen [Äthanol, n-Butanol, (2)-Äthylhexanol], Aceton, Bzl., Ä. wird unter Verwendung einer platinieren Pt-Folie als Katalysator untersucht. 1. Es werden die relativen Austauschgeschwindigkeiten für die verschied. Substanzen bestimmt. Im A. tauscht nur der Hydroxylwasserstoff aus; der Austausch erfolgt ungefähr mit der gleichen Geschwindigkeit wie bei Wasser. Bei Aceton ist der Austausch etwas, bei Ä. u. Bzl. sehr viel langsamer als bei Wasser. 2. Für sämtliche Substanzen verläuft der Austausch in der

Dampfphase rascher als in der Fl. (bei starkem Schütteln), jedoch ist dieser Unterschied bei Bzl. u. Aceton kleiner als bei W. u. Alkohol. 3. Die Austauschgeschwindigkeiten werden ferner mit der Geschwindigkeit der p-Wasserstoffumwandlung bei variiertem Druck des Wasserstoffs u. des gleichzeitig vorhandenen Austauschpartners verglichen. In der Dampfphase sind bei W. u. A. Austausch- u. Umwandlungsgeschwindigkeit etwa gleich, für Ä., Bzl. u. Aceton dagegen ist die Umwandlungsgeschwindigkeit viel kleiner. Aus diesem Vgl. können die relativen Konz. sämtlicher beteiligten Stoffe u. Zwischenprodd. an der Katalysatoroberfläche abgeschätzt werden. Der geschwindigkeitsbestimmende Schritt ist danach bei niedriger Konz. von W. u. A. die Rk. $\text{RH} \rightarrow \text{R} + \text{H}$, bei höheren Konz. dagegen die Rk. $\text{D}_2 \rightarrow \text{D} + \text{D}$. (Trans. Faraday Soc. 33. 678—90. Mai 1937. Jerusalem, Palästina, Hebrew Univ., Dep. of Phys. Chem.)

REITZ.

E. Oliveri-Mandalà und **R. Indovina**, *Der Einfluß des Deuteriumoxyds auf die Katalyse des Wasserstoffsperoxyds mit kolloidalen Platinlösungen*. In zwei Vers.-Reihen wird die Zers.-Geschwindigkeit des H_2O_2 mit koll. Pt-Lsg. je zweimal ohne Ggw. u. dazwischen mit Ggw. von D_2O bestimmt. In beiden Fällen wird eine Herabsetzung der Konstanten der Zers.-Geschwindigkeit um 33 bzw. 20% durch D_2O beobachtet. (Gazz. chim. ital. 67. 53—55. Jan. 1937. Palermo, Univ., Inst. f. allg. Chem.) R.K.Mü.

N. P. Kurin, *Gleichgewicht und Kinetik der Ammoniaksynthese bei ultrahohen Drucken*. Unter Benutzung der Angaben von LARSON u. DODGE (J. Amer. chem. Soc. 45 [1923]. 2918 u. spätere), die über die Synth. von NH_3 bis 1000 at Aufschluß geben, u. unter der Annahme, daß die absteigenden Äste der von BASSET erhaltenen kinet. Kurven (C. 1935. I. 3968) bei Drucken von 2000 u. 4500 kg/qcm in großer Annäherung den Gleichgewichtskurven entsprechen, wurde nach der graph. Interpolationsmeth. das NH_3 -Gleichgewicht bei ultrahohen Drucken berechnet. Die nach der kinet. Theorie (FRANKENBURGER) durchgeführten Berechnungen zeigen, daß die Synth. von NH_3 aus N_2 u. H_2 in der Gasphase auch bei ultrahohen Drucken u. Temp. bis 1100° unmöglich ist. Dieser Befund wird auch durch ausgeführte Vers. soweit bestätigt, daß die zur Umwandlung eines gewissen Teiles des N_2 - H_2 -Gemisches notwendige Zeit mit dem Drucke zunimmt. Es kann somit angenommen werden, daß bei ultrahohen Drucken die Ordnung der Rk. $\text{N}_2 + 3\text{H}_2 = 2\text{NH}_3$ gleich oder sehr nahe dem Werte 0 sein muß u. die Rk. somit heterogen auf der Oberfläche der Heizvorr. des Rk.-App. verläuft. Die von BASSET beobachtete Erscheinung der fast gleichgroßen katalyt. Wirksamkeit von verschied. Stoffen u. das Nichtauftreten der Vergiftung durch Kontaktgifte (CO) kann hiermit auch so erklärt werden, daß bei ultrahohen Drucken der Prozeß nicht durch einzelne akt. Zentren, sondern durch die gesamte Oberfläche des mit den adsorbierten Gaskomponenten bedeckten Katalysators, katalysiert wird. Die Ursache dieser Erscheinung liegt wahrscheinlich darin, daß die bei 2000—4500 kg/qcm auftretenden Adsorptionskräfte zur Auflockerung der durch ultrahohen Druck u. Temp. geschwächten Atombindung des H_2 -Mol. genügen. (Z. chem. Ind. [russ.: Shurnal chimitscheskoi Promyshlennosti] 14. 86—92. Jan. 1937. Moskau, Chem.-Techn. MENDELEJEV-Inst.)

V. FÜNER.

I. A. Chrisman, *Zur Frage der katalytischen Zersetzung von Ammoniak*. (J. physik. Chem. [russ.: Shurnal fisitscheskoi Chimii] 7. 931—38. 1936. — C. 1936. II. 2668.)

KLEVER.

W. A. Fomin, *Chlorierung von Schwefel mittels Tetrachlorkohlenstoff in Anwesenheit einiger Katalysatoren*. Die Rk.: $6\text{S} + \text{CCl}_4 \rightarrow \text{CS}_2 + 2\text{S}_2\text{Cl}_2$ verläuft bei 120° unter Verwendung von Fe-, Cu-, Al-Pulver oder ihrer Chloride als Katalysatoren mit hinreichender Geschwindigkeit. — Bei Verwendung von Fe wurde stets die Bldg. von etwas FeCl_2 festgestellt. — Ausgehend von stöchiometr. Mengen, verläuft die Rk., entsprechend dem Massenwrkg.-Gesetz, zu 22,4%; beim Überschuß von CCl_4 oder beim Zusatz von $\text{Ca}(\text{OH})_2 + \text{CaO}$, wodurch das S_2Cl_2 dauernd zerstört wird, verläuft die Rk. zu Ende. — Die Rk. ist bekanntlich umkehrbar u. verläuft zu 77,4%. (Chem. J. Ser. A. J. allg. Chem. [russ.: Chimitscheski Shurnal. Sser. A. Shurnal obschtschei Chimii] 6 (68). 852—54. 1936. Leningrad, Chem.-technol. Inst., Labor. f. quant. Analyse.)

GERASSIMOFF.

S. C. Hight und **G. W. Willard**, *Ein vereinfachter Schwingungskreis für Frequenz-untersnormale unter Verwendung des Temperaturkoeffizienten bei 0° eines neuartigen Quarzkrystalles für niedrige Frequenzen*. (Vgl. C. 1934. II. 2507.) Die Form des verwendeten Quarzkrystalles, der Aufbau des Schwingungskreises u. die Abhängigkeit der Eigenfrequenz von der Temp. u. von den Abmessungen u. Schnittformen des Quarzes

werden ausführlich beschrieben. (Proc. Inst. Radio Engr. 25. 549—63. Mai 1937. New York City, Bell Telephone Labor. Inc.) FUCHS.

Simon et Dognon, Précis de physique. Coll. du P. C. B. Paris: Masson et Cie. 1937. (1080 S.) Br.: 85 fr.; Rel.: 100 fr.

[russ.] Jewgeni Wladimirowitsch Alexejewski, unter Mitwirkung von S. J. Golbraich, F. J. Ratschinski, A. S. Ssosskin und W. I. Tomilow, Aktives Mangandioxyd. Leningrad: Onti. 1937. (168 S.) Rbl. 3.50.

A. E. van Arkel en H. G. S. Snijder, Leerboek der scheikunde gegrond op atoommodel en periodiek systeem. Groningen: P. Noordhoff. 1937. (VII, 322 S.) 8°. fl. 3.90; geb. fl. 4.40.

A₁. Aufbau der Materie.

H. Fränz, *Bausteine der Materie*. Allg. verständlicher Bericht über die heutigen Anschauungen vom Bau der Atomkerne u. ihrer Bestandteile. (Z. Ver. dtsh. Ing. 81. 581—86. 22/5. 1937. Berlin.) G. SCHMIDT.

C. G. Bedreag, *Die physikalischen Bestandteile des Atomkerns*. Vf. untersucht eine Deutung für die Anzahl der elementaren Bestandteile der Atomkerne: α -Teilchen, Protonen, Neutronen zu geben, aus denen die Isotope der Elemente entstehen. Die quantenhafte Darst. der Massenverluste aus der Bldg. der Kerne hat bis jetzt noch keine endgültigen Ergebnisse geliefert. Die in dieser Richtung gewonnenen experimentellen Angaben werden zusammengefaßt. Ferner wird festgestellt, daß die Anzahl der Isotope der Elemente mit gerader Kernladungszahl sich nahezu gemäß dem GAUSS'schen Gesetz der großen Zahlen verteilt. Die Regelmäßigkeiten über die Bldg. von Kernen folgen nicht den bekannten Regelmäßigkeiten der äußeren Elektronenschalen im Kern. Es besteht ein großer Unterschied zwischen der Anzahl von Isotopen der Kerne mit ungerader Kernladungszahl mit einem Mittel von 1,4 Isotope pro Kern u. der Anzahl von Isotopen der Kerne mit gerader Kernladungszahl mit einem Mittelwert von 5 Isotopen pro Kern. Das Bldg.-Gesetz der Kerne mit ungerader Kernladungszahl ist von dem Bldg.-Gesetz der Kerne mit gerader Kernladungszahl verschieden. In den anschließend wiedergegebenen Tabellen werden die Isotope der Elemente nach dem Aufbau ihres Kernes aus Protonen u. Neutronen eingeteilt. (Bul. Fac. Ştiinţe Cernăuţi 10. 345—57. 1936. Bukarest. [Orig.: franz.]) G. SCHMIDT.

E. Feenberg und M. Phillips, *Über den Aufbau leichter Kerne*. Die vom ersten Vf. gemeinsam mit WIGNER angestellten Berechnungen über den Aufbau der Kerne zwischen He⁹ u. O¹⁶ (C. 1937. I. 3106) werden fortgesetzt. Als Wechselwrg.-Ansatz wird der in allen Teilchen symm. Operator benutzt; die COULOMBSche Kraft zwischen den Protonen wird als kleine Störung behandelt. Die Energieberechnung geht so vor sich, daß auch die Beiträge der Spinaustauschkraft erst durch eine Störungsrechnung erster Ordnung berücksichtigt werden. Die neuen Werte, die sich für Massendefekte, Anregungsenergien u. Energiebeziehungen zwischen Isobaren ergeben, werden mit den Beobachtungswerten verglichen. (Physic. Rev. [2] 51. 597—608. 15/4. 1937. Princeton, N. J., Inst. for Advanced Study.) HENNEBERG.

P. N. Powers, H. G. Beyer und J. R. Dunning, *Versuche über das magnetische Moment des Neutrons*. (Vgl. DUNNING, POWERS u. BEYER, C. 1937. I. 4194.) Vff. Versuchen, den Effekt des magnet. Moments des Neutrons u. die magnet. Streuung direkt zu beobachten. Bei einer Vers.-Reihe werden die Neutronen senkrecht durch 2 Fe-Platten geleitet, die bis zur Sättigung durch getrennte Elektromagneten magnetisiert waren. Die Zählungen werden mit der „polarisierenden“ Platte ausgeführt, die nacheinander in entgegengesetzten Richtungen magnetisiert u. wieder entmagnetisiert wurde. Die „analysierende“ Platte wurde kontinuierlich in einer Richtung magnetisiert. Aus den Ergebnissen geht hervor, daß zwischen dem parallelen u. antiparallelen Fall kein bedeutender Unterschied vorhanden ist, daß dagegen die Unterschiede zwischen diesen Fällen u. dem Nullfall beträchtlich sind. Bei Betrachtung der langsamen, in Cd absorbierten Neutronen zeigt sich, daß diese Unterschiede $3,3 \pm 1,2\%$ u. $2,7 \pm 1,3\%$ betragen. Der Unterschied zwischen dem parallelen u. dem entmagnetisierten Fall läßt einen Vers. unter Verwendung eines einzelnen Magneten angebracht erscheinen. Zur Verminderung der Vielfachstreuung wurde der Vers. mit drei 0,65 cm dicken Stahlplatten, die in einer Entfernung von 5,7 cm voneinander angebracht waren, ausgeführt. Die Platten wurden magnetisiert u. dann entmagnetisiert. Der beobachtete Unterschied beträgt $3,4 \pm 0,6\%$, was angenähert das 6-fache des wahrscheinlichen Fehlers ist. Alle Ergebnisse stimmen qualitativ mit der Theorie überein, nach der der Streuungs-

Wrkg.-Querschnitt für Neutronen, deren Spin parallel zum magnet. Feld im Fe ist, verschied. von dem jener Neutronen ist, deren Spin antiparallel ist. Aus den Verss. kann geschlossen werden, daß die Existenz einer magnet. Wechselwrkg. magnetisierter Substanzen durch das magnet. Moment des Neutrons endgültig erwiesen ist. (Physic. Rev. [2] 51. 371—72. 1/3. 1937. New York, Columbia Univ.) G. SCHMIDT.

Gilbert N. Lewis, *Neutronenoptik*. (Vgl. C. 1937. I. 2732.) Zur Best. der Neutroneneigg. wird die Länge des Wellenzuges, die Kohärenzentfernung, herangezogen, die als maximale Wegdifferenz zwischen 2 Teilen eines unterteilten Bündels, bei der noch Interferenz möglich ist, gemessen werden kann. Diese Kohärenzentfernung wird zum Teil durch die Vorgeschichte des emittierenden Atoms u. hauptsächlich durch die Lebensdauer jenes angeregten Zustandes des Atoms bestimmt, der der Emission eines Quants vorausgeht. Es wird angenommen, daß die Kohärenzentfernung symm. von der Lebensdauer des emittierenden Atoms, das dem Übergang vorausgeht, u. der Lebensdauer des absorbierenden Atoms nach dem Übergang abhängt. Solche Kohärenz ist vom Vf. bereits vom Standpunkt des Einfangs auf Neutronenbahnen vorausgesetzt worden. (Physic. Rev. [2] 51. 371. 1/3. 1937. Berkeley, Univ. of Cal.) G. SCHMIDT.

Gilbert N. Lewis und **Philip W. Schutz**, *Neutronenbrechung*. Zur Best. von Neutroneneffekten analog den opt. wurde nach der SZILARD-Meth. (vgl. HOPWOOD u. CHALMERS, C. 1935. II. 800) ein Bündel langsamer Neutronen aus Be u. 200 mg Ra hergestellt. Die Neutronen wurden durch die Aktivität einer Ag-Schicht nachgewiesen. Die beobachteten Erscheinungen lassen sich nicht auf rein korpuskularer Grundlage erklären. Eine Erklärung ist jedoch möglich, wenn die Bewegung eines Neutrons durch einen kohärenten Wellenzug bestimmt wird. (Physic. Rev. [2] 51. 369. 1/3. 1937. Berkeley, Univ. of California.) G. SCHMIDT.

Erwin Fünfer, *Nachweis von langsamen Neutronen in der Atmosphäre*. Mittels einer Zählordnung gelingt es Vf., die Empfindlichkeit für den Nachw. langsamer Neutronen weitgehend zu steigern u. noch etwa 1 Neutron pro Stde. u. qcm mit Sicherheit zu erfassen. Die Messungen wurden mit einem Proportionalzählrohr ausgeführt, das innen mit B belegt war u. ein Zählvol. von 2800 ccm besaß. In verschied. Räumen wurde abwechselnd mit u. ohne einen Panzer von 10 kg Borax um den Zähler über lange Zeiten registriert. Die Messungen ergeben eine deutliche Absorptionswrkg. des Boraxpanzers. Das Vorhandensein von langsamen Neutronen in der Atmosphäre, deren Intensität unter den gegebenen Verhältnissen nach einer vorläufigen Eichung zu etwa 2 pro Stde. u. qcm angegeben werden kann, scheint somit gesichert. Es wird als wahrscheinlich angenommen, daß die Neutronen der kosm. Strahlung angehören, um so mehr als in der Stratosphäre schnelle Neutronen zu finden sind, die auf ihrem Weg bis zur Erde verlangsamt werden müßten. (Naturwiss. 25. 235. 9/4. 1937. Gießen, Univ.) G. SCHMIDT.

A. W. Morosow, *Zur selektiven Absorption der Neutronen*. (Vgl. C. 1937. I. 11.) Es wurde der Absorptionskoeff. der Neutronen der Gruppe A im Ag bei ihrem Durchgang durch warmes u. in fl. Luft abgekühltes Paraffin bestimmt. Es zeigte sich, daß die Absorption der außerhalb der Empfindlichkeitszone des Cd liegenden Neutronen im Silber die gleiche bleibt u. folglich von der Temp. des Paraffins unabhängig ist. Dagegen ist die durch die weiche Komponente der Neutronen bedingte Aktivität des Ag von der Temp. abhängig, wobei die Aktivität des Ag der absol. Größe nach für das kalte Paraffin stets geringer ist. Die Ergebnisse stehen in Übereinstimmung mit den Schlußfolgerungen von PREISSWERK u. HALBAN (vgl. C. 1936. I. 1176) über die Abhängigkeit des Einfangquerschnittes der Neutronen von der Energie. (J. exp. theoret. Physik [russ.: Shurnal experimentalnoi i teoretitscheskoi Fisiki] 6. 503 bis 507. 1936. Leningrad, Pokrowski-Inst.) KLEVER.

H. K. Müller, *Zur Aktivierung von Rh, Ag und Cu mit Neutronen*. An Rh, Ag u. Cu ließen sich folgende Besonderheiten ihrer Umwandlungen beobachten. Rh: Gegenüber den bisher allgemein angegebenen Halbwertszeiten 44 Sek. u. 3,9 Min. wurden 35 ± 1 Sek. u. $3,8 \pm 1$ Min. gefunden. Außerdem gestattet die Verwendung einer Ra-Neutronenquelle auch die Aufnahme von Anklingskurven. Bei Annahme der gleichen allg. Gesetzmäßigkeit des β -Zerfalls für die natürlich wie künstlich radioakt. Kerne entspricht die größere Zerfallsneigung dem größeren Verhältnis von Kernmasse zu Kernladung, also: $Rh_{46}^{103} + n_0^1 \rightarrow Ru_{44}^{103} + H_1^1 \rightarrow Rh_{45}^{103} + e_- (+\gamma) = 35$ Sek. u. $Rh_{45}^{103} + n_0^1 \rightarrow Rh_{45}^{104} \rightarrow Pd_{46}^{104} + e_- = 3,8$ Min. Halbwertszeit. In Rückwärtsanordnung von W als Neutronenbremsfilter ergab sich als Grenzwert der Aktivitätserhöhung für den 35-Sek.-Bestandteil mit 15 cm W-Radius das 25-fache u. für den

3,8-Min.-Körper mit 4 cm das 37-fache. Zwischenschaltung eines Ag-Blechtes veränderte diese erhöhten Aktivitäten um -39% bzw. $+14\%$ u. eines Cu-Blechtes um -53% bzw. -8% . Bei Absorptionsmessungen der Zerfallelektronen zeigte sich, daß diese nach der Bestrahlung in W unter Zwischenschaltung des Ag-Blechtes eine geringere als die allg. festgestellte Energie, nämlich 0,64 bzw. 0,51 MeV aufwiesen. Ag: Im Einklang mit den meisten bisher veröffentlichten Angaben über seine Halbwertszeiten wurden sie zu 22 ± 1 Sek. u. $2,4 \pm 0,1$ Min. ermittelt. Das Auftreten einer größten Halbwertszeit von etwa 70 Min. zeigte die Anklingung an, in der 9-std. Bestrahlung zum Gleichgewicht führte. Der 70-Min.-Bestandteil ließ sich der Anregung eines Cd-Isotops zuschreiben. Für die Aktivierungssteigerung durch Bestrahlung in W ergab sich am 22-Sek.-Körper bei 10 cm W-Radius der Faktor 19 u. am 2,4-Min.-Bestandteil mit 8 cm der Faktor 38. Diese Aktivitätserhöhungen wurden durch Einschaltung eines Rh-Blechtes um -16% bzw. $+134\%$, durch ein Ag-Blech um -4% bzw. $+73\%$ u. durch ein Cu-Blech um -50% bzw. $+231\%$ verändert. Ähnlich wie bei Rh zeigten die Zerfallelektronen nach Bestrahlung in Anwesenheit des Cu-Blechtes die geringere Energie von 0,85 bzw. 0,36 MeV. Cu: Nach beiden Vorff. konnte als Halbwertszeit nur $6,1 \pm 0,2$ Min. ermittelt werden, wofür als Ursache angegeben wird, daß die verschiedenen beobachteten Cu-Umwandlungen nur von Neutronen bestimmter Quellen, d. h. bestimmter Energiegruppen, bewirkt werden. (Naturwiss. 25. 251—52. 16/4. 1937. Halle, Univ.) G. SCHMIDT.

R. Sagane, *Die in Schwefel induzierte Radioaktivität*. Bei Beschießung mit 4 bis $6 \cdot 10^8$ eV-Deutonen wird S radioakt. unter Emission von sowohl positiven wie negativen Elektronen mit den 3 Halbwertszeiten von $3 \pm 0,1$ Min.; 33 ± 1 Min. u. $14 \pm 0,3$ Tagen. Diese Halbwertszeiten haben ihren Ursprung in P^{30} , Cl^{34} (beides Positronenstrahler) u. P^{32} (negativer Elektronenstrahler). Bei den Verss. wurde S auf Al-Platten geschmolzen u. mit Al-Folien bedeckt. Die Deutonenbeschießungen wurden in Vakuum an einem besonderen Schichthalter mit einer Kühlanordnung ausgeführt, um die Verdampfung der Probe zu verhindern. Die Energieverteilung der Positronen aus Cl wurde mittels einer Nebelkammer untersucht. Bei Beschießung von S durch Neutronen wurden 2 radioakt. Substanzen erzeugt, die negative Elektronen emittieren. Die Halbwertszeiten liegen bei $2,6 \pm 0,2$ Stdn. u. 14 Tagen, welche für Si^{31} u. P^{32} charakterist. sind. (Physic. Rev. [2] 50. 1141—45. 15/12. 1936. Berkeley, University of California.) G. SCHMIDT.

J. R. S. Waring und **W. Y. Chang**, *Die Bildung von Radiophosphor (P^{30})*. Vff. untersuchen die Bldg. von Radio-P (P^{30}) aus Al durch Beschießung mit α -Teilchen verschiedener Energien. Die maximale Energie der α -Teilchen konnte durch Einstellung eines bekannten Druckes von CO_2 in der Aktivierungsapp. variiert werden. Die maximale Reichweite der austretenden α -Teilchen wurde bei Verwendung eines Szintillationschirmes mit einer Genauigkeit von 2—3 mm gemessen. Ferner wurden sowohl dünne Schichten von z. B. 1,25—2,5 mm Bremsvermögen u. dicke Schichten verwendet. Aus den Ergebnissen geht hervor, daß die Resonanzniveaus eine Gesamtbreite in der Größenordnung von $0,3 \cdot 10^8$ eV besitzen; sie werden mit jenen verglichen, die für die Protonenemission gefunden wurden. Nach der BOHRschen Theorie der Bldg. von Zwischenprodd. wird eine Erklärung für die Anregungskurve gegeben. Die für die Protonenemission erhaltenen Ergebnisse werden ebenfalls vom Standpunkt dieser Theorie aus diskutiert. (Proc. Roy. Soc. [London]. Ser. A 157. 652—61. 2/12. 1936. Cambridge, Trinity u. Jesus Coll.) G. SCHMIDT.

G. J. Sizoo und **C. P. Koene**, *Die Halbwertszeit des radioaktiven Phosphors $_{15}^{32}P$* . Vff. beschreiben eine Ionisationsmeth. zur Messung der relativen Intensitäten sehr schwacher Aktivitäten. Das Prinzip der Meth. besteht darin, daß der durch die radioakt. Substanz erzeugte Ionisationsstrom mit dem Ionisationsstrom einer konstanten Quelle verglichen wird, u. zwar in einer Weise, daß die Korrektur für die Untergrundionisation ausgeschaltet wird. Die Elektroden zweier Ionisationskammern sind untereinander u. mit einem Elektrometer hoher Empfindlichkeit verbunden. Die Kammern besitzen gleiche Dimensionen u. halbkreisförmige Wrkg.-Bereiche. Die Halbwertszeit des radioakt. P wird zu $15,0 \pm 0,1$ Tage bestimmt. (Physica 3. 1053—56. 1936. Amsterdam, Univ.) G. SCHMIDT.

H. J. J. Braddick, *Radioaktivität und subatomare Phänomene*. Referierende Übersicht der hauptsächlichsten im Jahre 1936 erschienenen Literatur über das obige Gebiet. Behandelt werden Isotopie, Kernumwandlungen, Durchgang von β - u. γ -Strahlung durch Materie u. die durchdringende Strahlung. (Annu. Rep. Progr. Chem. 33. 15—35. 1936.) GOTTFRED.

K. T. Li, *Über die absoluten Intensitäten der starken β -Strahlenlinien von Ra ($B + C$), Th($B + C$) und Ac($B + C$)*. Vf. bestimmt die Intensitäten der starken β -Strahlenlinien von Ra($B + C$), Th($B + C$) u. Ac($B + C$) nach der photograph. Meth. auf der Grundlage der gleichen Anzahl zerfallender Atome. Die Ergebnisse bestätigen zum größten Teil die Verss. anderer Autoren für die 3 RaB-Linien u. für das Verhältnis der H-Linie von RaB zur F-Linie von ThB. Durch Vgl. der relativen Intensitäten der starken Linien in ThB u. AcC werden die absol. Intensitäten aller β -Strahlenlinien von Ac ($B + C$) erhalten. Unter Benutzung der bekannten inneren Austauschcoeff. konnten die γ -Strahlintensitäten von Ac ($B + C$) berechnet werden. Für die starke γ -Strahllinie von AcC können mit Hilfe der gemessenen Intensität der α -Strahlgruppen Werte für den inneren Austauschcoeff. erhalten werden. (Proc. Roy. Soc. [London]. Ser. A 158. 571—80. 3/2. 1937. Cambridge, Emmanuel College.) G. SCHMIDT.

Hu Chien Shan, *Untersuchungen der Höhenstrahlenschauer durch Fünffachkoinzidenzen*. Vf. beschreibt die Vorteile der Fünffachkoinzidenzanordnung, die aus 5 GEIGER-MÜLLER-Zählrohren besteht. Die Verss. werden zur Best. der in Pb erzeugten Höhenstrahlenschauer ausgeführt. Durch Verwendung von 2 verschied. Stellungen des Schauer erzeugenden Pb läßt sich die Wrkg. des Divergenzwinkels der Schauer auf die Übergangskurve bestimmen. Die Änderung der Fünffachkoinzidenzen mit dem Abstand der Zähler voneinander wird ebenfalls gemessen. Bei der Best. des Anfangs der Übergangskurven für Pb, Sn, Zn u. Al wird gefunden, daß die Anzahl der Fünffachkoinzidenzen durch Schauer, die in den verschied. Elementen erzeugt worden sind, nahezu dem Quadrat der Kernladungszahl proportional ist. (Proc. Roy. Soc. [London] Ser. A. 158. 581—90. 3/2. 1937. London, Birkbeck College.) G. SCHMIDT.

R. A. Millikan, H. V. Neher und S. K. Haynes, *Druckfehlerberichtigung: Präzisionsmessungen der Höhenstrahlen innerhalb 1 oder 2% am Ende der Atmosphäre*. Druckfehlerberichtigung zu der C. 1937. I. 3284 referierten Arbeit. (Physic. Rev. [2] 50. 1191. 15/12. 1936. Pasadena, Norman Bridge Labor.) G. SCHMIDT.

O. R. Foz, *Photometrische Bestimmung der Intensität der an Natriumchlorid zerstreuten Röntgenstrahlen*. (Vgl. BARASOAIN u. SALVIA, C. 1934. I. 3173.) An NaCl, das in Pulverform zu Blöcken mit ebener Oberfläche angeordnet ist, wird die photometr. Meth. der Intensitätsmessung von Röntgenstrahlen unter Verwendung der Cu K_{α} -Strahlung experimentell geprüft. Das NaCl-Pulver wird in gleichmäßiger Feinheit aus einer Lsg. von Na in absol. A. unter Durchleiten von trockenem HCl-Gas hergestellt, wobei bes. Vorsichtsmaßregeln einzuhalten sind. Durch Änderung des (zur Berechnung des Absorptionsfaktors A genau bestimmten) Einfallswinkels der Strahlung kann die Intensität in einfacher Weise geändert werden. Vf. erörtert eingehend die Fragen der Entw. u. der Verhütung von Fehlern bei der Photometrie. Die tabellar. u. in einer Kurve ($\sin \Theta/\lambda$ gegen $F_{Na+} + F_{Cl-}$) dargestellten Ergebnisse stimmen nach Berücksichtigung des Temp.-Faktors befriedigend mit dem theoret. Verlauf überein; für kleine Werte von $\sin \Theta/\lambda$ ergeben sich gewisse Abweichungen gegenüber den mit Mo K_{α} -Strahlung erhaltenen Daten. Ob es sich hier um eine Abhängigkeit der Atomfaktoren F von der Wellenlänge der Strahlung handelt, soll in einer Nachprüfung mit Mo K_{α} -Strahlung geklärt werden. (An. Soc. españ. Física Quím. 34. 748—65. 1 Tafel. Juli/Aug. 1936. Madrid, Nat.-Inst. f. Physik u. Chemie.) R. K. MÜ.

G. B. Bandopadhyaya und A. T. Maitra, *Absorption von weichen Röntgenstrahlen in Aluminium*. Mit einem Gitterspektrometer wurden einige weiche Röntgenlinien im Gebiet von 7—25 Å photograph. aufgenommen u. daraus der Massenabsorptionscoeff. von Al mikrophotometr. ermittelt. Die Ergebnisse stimmen weder mit JÖNSSONS allg. Absorptionskurve, noch mit dem von STOBBE (C. 1931. I. 1068) quantenmechan. berechneten Absorptionsgesetz genügend genau überein. (Philos. Mag. J. Sci. [7] 21. 869—80. Mai 1936. Patna, Indien, Science Coll.) BÜSSEM.

L. H. Martin und F. H. Eggleston, *Der Auger-Effekt in Xenon und Krypton*. Vf. bestimmen mit Hilfe von WILSON-Kameraaufnahmen den AUGER-Effekt von X u. Kr. Für die K-Fluoreszenzausbeute wird für Kr 0,53 u. für X 0,78 erhalten. Beide Werte liegen etwas höher als die von AUGER erhaltenen (Kr 0,51, X 0,71), passen aber besser zu der theoret. Kurve, in der die K-Ausbeute als Funktion der Atomnummer aufgetragen ist. Beim X wird festgestellt, daß die gleichzeitige Emission eines K- u. L-Photoelektrons mit der Emission von zwei M-Elektronen verknüpft ist. (Proc. Roy. Soc. [London]. Ser. A 158. 46—54. 1/1. 1937. Melbourne, Univ., Natural Phil. Labor.) GÖSSELER.

Felix Joachim Wiśniewski, *Über die anomalen Zeemaneffekte*. Vf. berechnet den LANDEschen g -Faktor u. die Term aufspaltungen der Alkalispektren im Zeemaneffekt. (Acta phys. polon. 4. 205—13. 1935.) GÖSSLER.

* **Erich Lutze**, *Über die gegenseitige Anregung von Wasserstoff und Argon beim Atomstoß*. Zur Erzeugung von Ar-Kanalstrahlen hat Vf. ein Metallentladungsrohr benutzt, dessen Konstruktion beschrieben wird. Dieses Rohr eignet sich bes. gut für stark zerstäubende Gase u. hat den Vorzug großer Belastbarkeit. Mit dieser App. wird die gegenseitige Anregung von Ar u. H_2 in einem Spannungsbereich von 0,2 bis 30 kV (Geschwindigkeitsbereich von $0,1-2,5 \cdot 10^8$ cm/sec). Im untersuchten Bereich von 0,2—1 kV wird hauptsächlich H_2 angeregt, oberhalb 1 kV tritt allmählich die Anregung von Ar I-Linien auf, oberhalb 2 kV werden auch Ar II-Linien angeregt. Eine scharfe Grenze zwischen beiden wird nicht beobachtet. Die Intensität der Ar I- u. Ar II-Linien nimmt mit steigender Spannung zu u. übersteigt die der H-Linien. Die Beobachtungen werden mit den theoret. Vorstellungen verglichen u. es wird versucht, das Auftreten des Ar II-Spektr. zu erklären. Man muß nämlich annehmen, daß die Anregung des Ar I- u. Ar II-Spektr. durch einen H-Atomstoß erfolgt. Dabei bleibt die Möglichkeit offen, daß im gleichen Ar-Atom nach Abtrennung des H-Elektrons das Restproton die Anregung des Ar II-Spektr. verursacht. (Z. Physik 105. 445—59. 1937. Würzburg, Univ. Phys. Inst.) GÖSSLER

Hans Kopfermann und Hubert Krüger, *Über die Anreicherung des Argonisotops ^{36}Ar und den Isotopverschiebungseffekt im Spektrum des Ar I*. Vff. haben mit der HERTZschen Isotopentrennungssapp. nach einem ununterbrochenen Betrieb von 300 Stdn. eine Anreicherung der Ar-Isotope $^{36}Ar:^{40}Ar$ auf 1:1 erreicht. Mit einem STEINHEIL-Dreisprismenspektrographen u. PEROT-FABRY-Etalon wird die Hyperfeinstruktur dieses Gemisches untersucht. Als Lichtquelle dient ein mit fl. Luft gekühltes Geißlerrohr. Fast alle Linien zeigen eine deutliche Isotopverschiebung, wobei auffällt, daß die Aufspaltung an den zum $1s_2$ -Term gehenden Übergängen bes. groß ist. Die Komponente des ^{36}Ar ist gegen die des ^{40}Ar nach kleineren Frequenzen hin verschoben. Die Verschiebungen der untersuchten Terme lassen sich mit Ausnahme des $1s_2$ -Terms, der eine wesentlich größere Verschiebung hat, durch die BOHRsche Mitbewegung des Kerns deuten. Hinzu kommt als „spezif. Effekt“ eine Termverschiebung, die durch Phasenbeziehungen zwischen den umlaufenden Elektronen auf Grund quantenmechan. Austauschentartung verursacht wird. Die Größe des spezif. Effektes liegt für die $2p$ - u. $3p$ -Terme sowie für den $1s_3$ -, $1s_4$ - u. $1s_5$ -Term innerhalb der Fehlergrenzen. Dem $1s_2$ -Zustand muß dagegen ein Wert des spezif. Effektes von $\delta T = 0,013$ cm $^{-1}$ zugeschrieben werden. (Z. Physik 105. 389—94. 1937. Berlin-Charlottenburg.) GÖSSLER

C. F. Godeve und F. D. Richardson, *Das Absorptionsspektrum von Chlortrioxyd und Chlorhexoxyd*. Chlorhexoxyd wird durch Vermischung eines ClO_2 -haltigen O_2 -Stromes mit einem Strom von ozonisiertem O_2 bei 0° erzeugt, durch fraktionierte Dest. gereinigt u. durch Best. des F. ($3,5^\circ$) auf seine Reinheit geprüft. Bes. Verss. haben gezeigt, daß der Dampf dieser Verb. weitgehend, wenn nicht vollständig, aus ClO_3 besteht. Dieser Dampf wird bei 0 u. $3,5^\circ$ (Dampfdruck: 0,31 bzw. 0,43 mm Hg) durch eine 54 cm lange Quarzzone geleitet, die an dem einen Ende mit dem Vorratsbehälter u. einem BODENSTEINschen Spiralmanometer, an dem anderen Ende durch eine enge Verbindungsstelle mit einer großen, durch fl. Luft gekühlten Falle verbunden ist. Die Absorption des Dampfes im UV wird mit einem H-Entladungsrohr u. einem Quarzspektrographen untersucht. Bei der Auftragung von $\log \epsilon$ (ϵ = Extinktionskoeff.) gegen die Wellenzahl (cm $^{-1}$) zeigt sich, daß eine kontinuierliche Absorption mit 2 Maxima vorliegt, wobei das eine Maximum bei ca. 2780 Å liegt, während sich das 2. Maximum von ca. 2170 Å nach kürzeren Wellen erstreckt u. anscheinend ziemlich breit ist. — Da das Hexoxyd sehr stark absorbiert, wird es in dünnen Schichten in einer keilförmigen Absorptionszelle untersucht u. nur knapp über den F. erwärmt, um die schnelle therm. Zers. bei Zimmertemp. zu vermeiden. Die starke Absorption erstreckt sich von ca. 6000 Å durch das ganze UV bis an die Leistungsgrenze des Spektrographen (ca. 2200 Å). — Die Ergebnisse werden diskutiert. Hierbei wird die oben angegebene Zus. der fl. u. gasförmigen Phasen aus den Moll. Cl_2O_6 bzw. ClO_3 bestätigt. Aus dem kontinuierlichen Charakter der Absorption des ClO_3 wird auf eine Zers. des Mol. durch die Absorption eines Lichtquants geschlossen. (Trans. Faraday Soc. 33.

*) Spekt. organ. Verbb. s. S. 553, 554, 555.

453—57. März 1937. London, Univ. College, William Ramsay Labor. of inorganic and phys. Chem.) ZEISE.

Heinrich Cordes, *Über ein neues Absorptionsspektrum des zweiatomigen Schwefels*. Vf. untersucht mit einem STEINHEIL-Zweiprismenspektrograph (Dispersion: 6,5 Å bei 2500 Å) das Absorptionsspektr. von S₂. Zwischen 2488 u. 3396 Å wird ein Bandenspektr. gefunden, das als Absorptionsspektr. eines metastabilen S₂-Mol. gedeutet wird. Es handelt sich hierbei um Übergänge von dem metastabilen $\sigma_g^2 \pi_u^4 \pi_g^2 \cdot \Sigma_g^+$ -Zustand des S in einen angeregten ${}^3\Pi_u$ - bzw. ${}^1\Pi_u$ -Zustand. Die lineare Extrapolation der Konvergenzgrenze des ${}^1\Sigma_g^+ \rightarrow {}^3\Pi_u$ -Bandensyst. ergibt den Wert 54500 cm⁻¹. Als Dissoziationsprodd. werden zwei S-Atome im 3P - bzw. 1S -Zustand angenommen. Für die Lage des metastabilen ${}^1\Sigma_g^+$ -Terms ergibt sich der Wert 2500 cm⁻¹. In dem ${}^3\Pi_u$ -Niveau tritt in den höheren Schwingungstermen eine Störung auf. Der Abbruch der Banden bei 36080 cm⁻¹ u. das plötzliche Absinken der Intensität der Bandenserien von 35850 cm⁻¹ an muß durch wahre Prädissoziation erklärt werden. Der ${}^1\Pi_u$ -Term dissoziiert an der Grenze in ein 3P - u. ein 1S -Schwefelatom. Der energet. Wert des ${}^1\Pi_u$ -Terms ist 40000 cm⁻¹. Die Termdarst. des S₂-Mol. zeigt große Ähnlichkeit mit der Darst. der O₂-Mol.-Termen. Unter Zugrundelegung der Termdarst. des S₂-Mol. würden die atmosphär. O₂-Banden dem „verbotenen“ Übergang ${}^3\Sigma_g^- \rightarrow {}^1\Sigma_g^+$ entsprechen u. nicht dem ${}^3\Sigma_g^- \rightarrow {}^1\Sigma_u$ -Übergang. Zum Schluß wird die Entstehung des metastabilen S₂ in der vorliegenden Vers.-Anordnung diskutiert. (Z. Physik 105. 251—64. 14/4. 1937. Frankfurt a. M., Univ., Inst. f. physik. Chem.) GÖSSLER.

Pierre Herreng, *Die Absorptionsspektren von SO₂ und H₂S im Schumann-Ultraviolett*. Vf. untersucht die Absorptionsspektren von SO₂ u. H₂S im Gebiet unterhalb 2000 Å. Als Lichtquelle dient ein nach dem Prinzip von LYMAN gebautes Entladungsröhr, das zwischen 2000 u. 1200 Å ein gutes Kontinuum gibt. Der Spektrograph war 1 m-Vakuummeterspektrograph. Die von CHOW (C. 1934. I. 2090) am SO₂ ausgeführten Messungen werden erweitert. Die gefundenen Linien werden in einer Tabelle zusammengestellt, desgleichen die Messungen am H₂S. Diese bestätigen im wesentlichen die Messungen von PRICE (C. 1936. I. 1804). (Rev. Opt. théor. instrument. 15. 413 bis 24. Dez. 1936.) GÖSSLER.

S. Weintraub, *Intensitäten in der Hauptserie des Lithiums*. Vf. berechnet die *f*-Werte der drei ersten Glieder der Li-Hauptserie unter Benutzung von orthogonalen Funktionen. Die HARTREESCHE „selfconsistent field“-Meth. wurde zur Best. der Wellenfunktionen benutzt. Außer den *f*-Werten der drei ersten Glieder wurden die Energiewerte der Terme 2*s*, 2*p*, 3*p* u. 4*p* berechnet. Die Termwerte stimmen sehr genau mit den empir. bestimmten Werten überein, dagegen ist die Übereinstimmung der *f*-Werte nicht so gut. (Proc. physic. Soc. 48. 535—48. 1/7. 1936. Southampton, Univ. College.) GÖSSLER.

Fred L. Mohler, *Die Intensitätsverteilung in den Emissionslinien des Caesiumspektrums*. Die Intensität einer Serienlinie läßt sich darstellen durch folgenden Ausdruck: $J_n = h \nu \cdot N_n \cdot A_n$, wo N_n die Zahl der Atome pro ccm im *n*-ten Zustand u. A_n die Übergangswahrscheinlichkeit ist. Für große Werte von *n* ist A_n proportional n^{-3} . Die Cs-Spektren wurden mit einem STEINHEIL-Dreiprismenspektrographen aufgenommen. Die Intensität der Linien wurde durch direkten Vgl. mit der Intensität einer Bandlampe bestimmt. Trägt man J/ν^4 gegen *n* auf, so erhält man parallele Kurven für die *S*-, *D*- u. *F*-Serien u. die Kurvenform ist nahezu unabhängig von Strom u. Druck. Messungen der *D*-Serien unter Berücksichtigung der Selbstumkehr geben bei Auftragung von $\log J \cdot n^3$ gegen die Termenergie gerade Linien. Über einen großen Bereich der Anregungsbedingungen sind die Intensitäten der beiden *D*-Serien proportional der Intensität des kontinuierlichen Spektrums. Für Drucke oberhalb von 0,07 mm haben die angeregten Zustände von $n = 4$ bis $n = 14$ eine Temp.-Verteilung. Für die *D*-Serien ist die Übergangswahrscheinlichkeit: $A_n = (6,4 \times 10^8/n^3) \cdot (\lambda \cdot n/5635)$. Die Werte von A/ν^3 sind doppelt so groß wie die Wasserstoffwerte. Für die *F*-Serien sind sie ebenfalls doppelt so groß, während sie für die *S*-Serien 16 mal so groß wie die Wasserstoffwerte sind. Es besteht ein Gleichgewicht zwischen der Zahl der Ionen u. der Zahl der angeregten Atome bei höheren Drucken. (J. Res. nat. Bur. Standards 17. 45—54. Juli 1936. Washington.) GÖSSLER.

Trutz Fölsche, *Bestimmung des mechanischen Kernmoments von Caesium aus dem inversen Zeemaneffekt der Hyperfeinstruktur*. Vf. bestimmt das Kernmoment von Cs aus dem inversen Zeemaneffekt der Hyperfeinstruktur. Bei einem Feld von 5000 Gauß wird der inverse Zeemaneffekt der Resonanzlinien des Cs $\lambda = 8943$ Å u. $\lambda = 8521$ Å

beobachtet. Der Spektrograph von SCHMID u. HAENSCH hat eine Brennweite von 24 cm. Die Etalondistanzen betragen 8, 12 u. 24,5 mm. Das Magnetfeld von 5000 Gauß wurde von einem WEISSschen Elektromagneten von 10 cm Polschuhdurchmesser geliefert. Bei den π -Komponenten von $\lambda = 8943 \text{ \AA}$ werden 2 Gruppen von starken Linien unterschieden, während bei der zweiten Gruppe zwei Feinkomponenten zu einer breiten verschmolzen sind. Die Unters. der Linie 8521 \AA ergibt ein ähnliches Strukturbild. Es zeigt sich eine gute Übereinstimmung zwischen Theorie u. Erfahrung für beide Linien, auch hinsichtlich der im starken Feld verbotenen Komponenten. Aus der Zahl der starken Komponenten ergibt sich eindeutig das Kernmoment zu $J = 7/2 \cdot h/2\pi$. Dieser Wert ist in Übereinstimmung mit dem von KOPFERMANN u. KRÜGER (C. 1936. II. 3880) angegebenen. Diese Vff. haben die Cs-Linie 8521 \AA in einem Magnetfeld von 10000 Gauß in Emission untersucht. In einem Anhang teilt Vf. die quantenmechan. Berechnung des Zeemaneffekts für beliebige Feldstärken mit. (Z. Physik 105. 133—63. 14/4. 1937. Frankfurt a. Main, Phys. Inst.) GÖSSLER.

William F. Meggers und Henry Norris Russell, *Termanalyse des Vanadium-I-Spektrums (VI)*. Vff. haben durch Best. der Wellenlängen, Intensitäten, Temp.-Klassen, Zeemaneffekte u. Absorptionsversuche 2186 V-Linien identifiziert. Die Linien wurden in 634 Multipletts eingeordnet u. als Kombinationen von 60 Dublett-, 60 Quartett- u. 28 Sextettermen dargestellt. Eine vollständige Tabelle der Linien (λ , Intensität, Temp.-Klasse, $\nu \text{ cm}^{-1}$, Termkombination, Zeemaneffekt) wird mitgeteilt. Der tiefste Term ist $(d^3s^2) a^4F^3/2$, aber die stärkste Linie ist $(d^4s) a^6D^5/2 - (d^4p) y^6F^07/2$ mit der Wellenlänge 43 79,24 \AA . Im V-I-Spektr. liegt L-S-Kopplung vor. Die meisten Terme sind regulär. Einige verkehrte Terme können durch Störungen erklärt werden. An mehr als 900 Linien wurde der Zeemaneffekt beobachtet. Mit Hilfe der Quantentheorie u. durch Vgl. mit ähnlich gebauten Spektren konnten die Elektronenkonfigurationen der Terme bestimmt werden. Das Ionisationspotential des neutralen V-Atoms beträgt 6,71 Volt. (J. Res. nat. Bur. Standards 17. 125—92. Juli 1936. Washington.) GÖSSLER.

Mihály Gerendás, *Über die Absorptionsspektren starker Elektrolyte*. Es wurden die Absorptionsspektren von verd. wss. CoCl_2 -Lsgg. im Sichtbaren u. UV aufgenommen, die mit steigender HCl-Konz. auftretenden Umwandlungen der Spektren beobachtet u. die in konz. HCl-Lsg. entstandenen Absorptionsbanden bestimmt. — Der durch BRODE festgestellte Zusammenhang zwischen den Schwingungszahlen der Banden konnte nicht aufgefunden werden. Die Absorptionsbanden treten in drei Gruppen auf, die sich sechsmal wiederholen. Die Bandengruppen werden gegen das rote Spektr.-Gebiet allmählich dichter. Bei den einzelnen Gruppen ist die mittlere Bande die intensivste, besonders im Ultraviolett. Die von der Hauptbande gerechnete Schwingungszahldifferenz der Nebenbanden ist bei den im UV auftretenden Gruppen größer als bei den im Rot befindlichen. Die Bandengruppen erscheinen mit steigender HCl-Konz. nicht gleichzeitig, sondern nacheinander. Während das Absorptionsspektr. in rein wss. Lsg. auf das $\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6^{++}$ -Ion zurückzuführen ist, wäre das in konz. HCl-Lsg. entstandene Spektr. solchen komplexen Ionen zuzuschreiben, die durch sukzessiven Austausch der koordinativ gebundenen W.-Moll. gegen 1—6 Cl-Ionen entstanden sind. (Magyar Chem. Folyóirat 43. 31—39. Jan./Apr. 1937. Szeged, Ungarn, Univ. [Orig.: ung.; Ausz.: dtseh.]) SAILER.

Augustin Bontarie, *Spektrale Untersuchung der Umwandlungen, die gelöste Farbstoffe unter dem Einfluß einer anderen gelösten Substanz erleiden*. Vf. untersucht theoret. die Änderungen, die das Absorptionsspektr. eines in W. gelösten Farbstoffes unter dem Einfl. einer dritten Komponente (Mol., Ion oder koll. Teilchen) erleidet. Die Gültigkeit des Massenwirkungsgesetzes u. des BEERSchen Gesetzes wird vorausgesetzt u. der Absorptionskoeff. bei einer bestimmten Wellenlänge u. das Verhältnis der relativen Absorptionskoeff. bei zwei verschied. Wellenlängen als Funktion der Konz. der dritten Komponente berechnet. Die so erhaltenen Formeln werden mit den experimentellen Ergebnissen von VLÈS (C. 1928. I. 9) verglichen. Die berechneten Absorptionskoeff. für eine bestimmte Wellenlänge stimmen nicht überein, dagegen etwas besser das relative Verhältnis zweier Absorptionskoeff. für zwei verschied. Wellenlängen. (J. Chim. physique 34. 1—17. Jan. 1937. Dijon, Labor. chim. phys.) GÖSSLER.

Lotte Kellner, *Das nahe Ultrarot-Absorptionsspektrum des schweren Wassers*. Das Ultrarotabsorptionsspektr. des fl. schweren W. wird in dem Gebiet von 0,9—2,1 μ untersucht. Es werden 4 Absorptionsbanden gefunden, bei $\lambda = 1,31; 1,68; 2,00; 2,02 \mu$. Die Ergebnisse werden mit denen von ELLIS u. SORGE (C. 1934. II. 1410.

3475) verglichen. Die beiden dort bei 1,20 u. 1,565 μ beobachteten Banden können nicht aufgefunden werden. Es wird gezeigt, daß die Banden als Obertöne u. Kombinationstöne der 3 Grundsicherungen gedeutet werden können, u. zwar in derselben Weise, wie die entsprechenden Banden von leichtem W. - D a m p f von MECKE (C. 1933. I. 3417) interpretiert worden sind, u. daß keine Veranlassung besteht, zur Deutung des Spektr. des fl. W. eine 4. Schwingung hinzuzunehmen (ELLIS u. SORGE), die mit der Polymerisation der W.-Moll. im fl. Zustand verknüpft sein soll. (Proc. Roy. Soc. [London]. Ser. A 159. 410—15. 1/4. 1937. London, Imperial Coll.) REITZ.

* R. Ananthkrishnan, *Ramanspektrum und Struktur des (NO₃)-Ions*. Neue Messungen der Ramanspektren einiger Nitrate bzgl. der Schwingungsfrequenzen des (NO₃)-Ions. NaNO₃, das kein Krystallwasser enthält, hat drei scharfe Linien, die intensivste bei 1060 cm⁻¹. Die Ramanspektren der Salze zwei- u. dreiwertiger Metalle — alle mit Krystallwasser — haben die Linien bei 720 u. 1360 cm⁻¹ stets in zwei oder mehr Komponenten aufgespalten. Auch die intensivste Linie bei 1060 cm⁻¹ zeigt eine von Salz zu Salz wechselnde Struktur. Sie ist scharf beim Mg(NO₃)₂ · 6 H₂O, verbreitert sich beim Bi(NO₃)₃ · 5 H₂O, ist in zwei gleich starke Komponenten gespalten beim Ce(NO₃)₃ · 6 H₂O u. in zwei gut getrennte Komponenten verschied. Intensität beim Cu(NO₃)₂ · 3 H₂O. Im Ramanspektrum des Cu(NO₃)₂ · 3 H₂O erscheinen überraschenderweise acht einzelne Linien im Bereich von 700—1500. Die Deutung der Resultate soll später gegeben werden. (Current Sci. 5. 421—22. Febr. 1937. Bangalore, Dep. of Physics, Indian Inst. of Science.) PRUCKNER.

H. J. Bernstein, R. G. Romans, O. H. Howden und W. H. Martin, *Ramaneffekt in Elektrolyten*. I. *Ramanspektren und elektrolytische Dissoziation*. II. *Ramaneffekt und chemische Bindung*. Vff. untersucht mit einem HILGER-Quarzspektrographen (Dispersion bei 4500 Å: 200 Å/mm) u. einem HILGER-E 315 (Dispersion bei 4500 Å: 40 Å/mm) die Ramanspektren der konz. Lsgg. von folgenden Elektrolyten: NaCl, KCl, CaCl₂, NH₄Cl, KNO₃, K₂CO₃, NaHSO₄, NaH₂PO₄, KJ, KOH, HNO₃ in W., KJ in Methylalkohol, CCl₃COOH u. H₂SO₄. Die Aufnahmen wurden auf ILFORD-Golden-Isozenithplatten bei Expositionszeiten von 30—60 Stdn. gemacht. Bei einatomigen Ionen des Elektrolyten wurden keine Ramanlinien gefunden. Sind die Ionen komplex, dann findet man nur das zum Komplexion gehörige Spektrum. Im Fall von Schwefel-, Salpeter- u. Essigsäure unterscheiden sich die Spektren von den verd. u. konz. Lösungen. Diese Unterschiede lassen sich leichter durch verschied. Hydrationsstufen als durch Variation des Dissoziationszustandes erklären. Im zweiten Teil wird für die Substanzen: KOH, CH₃OH, H₂O, CCl₃COOH, C₆H₅OH, H₂SO₄ u. HNO₃ die Ramanlinie der O-H-Bindung untersucht. Die elektrovalente u. kovalente Bindung scheinen die extremen Typen einer Bindungsart zu sein, wobei alle Zwischenstufen auftreten können. (Trans. Roy. Soc. Canada. Sect. III [3] 30. 49—64. Mai 1936.) GÖSSLER.

W. H. Shaffer und D. M. Cameron, *Der Ramanereffekt und die Dissoziation von KHSO₄*. Es wurden die RAMAN-Spektren aufgenommen von KHSO₄-Lsgg. mit den Konz. 13, 21, 28 u. 34%. Anregende Linien waren 4358 u. 4047 Å. Bezeichnet man den Dissoziationsgrad der 13%ig. Lsg. mit 1,00, so erhält man für die drei anderen Lsgg. die relativen Dissoziationsgrade 0,84, 0,68 u. 0,82. Auf den Spektren trat keine Linie auf, die dem undissoziierten Mol. zugeordnet werden konnte. (J. chem. Physics 4. 392—93. 1936. Ohio State Univ., MENDENHALL Labor. of Physics.) GOTTFRIED.

C. J. Phillips, *Die Ramanspektren und die Schmelzwärme nichtassoziierter Substanzen*. Es wird die Beziehung: $\lambda = (m N h c / J M L_f) = (m \cdot 2,845 / M L_f)$ ($m = 1, 2, \dots$, $N =$ AVOGADROSCHESCHE Zahl, $h =$ PLANCKSCHE Konst., $c =$ Lichtgeschwindigkeit, $J =$ JOULES Äquivalent, $M =$ Mol.-Gew., $L_f =$ Schmelzwärme) auf folgend eorgan. u. anorgan. Substanzen in kryst. u. fl. Zustand angewendet: CCl₄, Äthylencyanid, o-, m- u. p-Dichlorbenzol, C₆H₅NO₂, Dimethylfumarat, C₆H₆, p-Xylol, Äthylbenzol, C₁₀H₈, Thymol, Diphenylamin, Diphenylmethan, Tolan, SiCl₄, SiO₂, AgNO₃, KNO₃, NaNO₃, LiNO₃, Mg(NO₃)₂, Cd(NO₃)₂, Ca(NO₃)₂, Zn(NO₃)₂, TiCl₄, SnCl₄, CS₂, CHCl₃, Acetaldehyd, C₆H₅Cl, Cyclohexan, n-Heptan, n-Octan, Äthylbenzoat, Cymol u. Limonen. Für jede Substanz kann eine Ramanfrequenz gefunden werden, die gleich der berechneten Frequenz ist. Die berechneten Ramanfrequenzen liegen im Bereich von 350—1600 cm⁻¹ bis auf fünf Ausnahmefälle. Das Mol.-Gew. variiert im Verhältnis 6:1 u. die Schmelzwärme im Verhältnis 21:1. Die obige Beziehung besitzt nur für nichtassozierte Substanzen Gültigkeit. Es bestehen bemerkenswerte Ähnlichkeiten zwischen

*) Ramanspektr. organ. Verbb. s. auch S. 555, 556.

den berechneten Werten für verschied. homologe Verbindungen. (Indian J. Physics Proc. Indian Ass. Cultivat. Sci. 10. 447—55. Dez. 1936. Phys. Labor. Corning Glass Work.) GÖSSLER.

Harry Hellström, *Über die Ermittlung der Energieausbeute fluoreszierender Substanzen*. Das Fluorometer des Vf., das nach einem seinerzeit von WOOD angegebenen u. später von J. FRANCK benutzten Prinzip gebaut ist, ermöglicht die Ausführung scharfer Relativmessungen. Zur Prüfung der Meth. wurde die Fluoreszenzkurve des Fluoresceins in einem größeren Konz.-Bereich bestimmt. Sie schließt sich der theoret. sehr gut an. (Ark. Kem. Mineral. Geol. Ser. A 12. Nr. 17. 1—12. 1937.) KUTZELNIGG.

Irberta Leitner, *Über die Quantenausbeute bei der Verfärbung von Steinsalz durch Röntgen-, γ - und β -Strahlen*. Ein prim. eingestrahletes u. absorbiertes Quant Röntgenstrahlung von 0,38 Å effektiver Wellenlänge erzeugt in Steinsalz 10^4 — 10^5 Farbzentren. (Die Anzahl der Farbzentren wurde aus der Absorptionskurve bestimmt.) Für γ - u. β -Strahlung sind die entsprechenden Zahlen 10^2 u. 10^3 . Daraus ergibt sich, daß die Sekundärstrahlen bei der Verfärbung die Hauptrolle spielen. Die hohe Ausbeute mit Röntgenstrahlen führt zu der Annahme, daß für die Verfärbung in erster Linie Ionen mit wesentlich lockerer gebundenen Elektronen in Betracht kommen, als der Absorption der Gitterionen des Steinsalzes entspricht. — Für die lichtelektr. Leitung kann nur ein kleiner Teil der Farbzentren in Betracht kommen. (S.-B. Akad. Wiss. Wien. Abt. IIa 145. 407—23. 1936. Wien, Inst. f. Radiumforschung.) KUTZELNIGG.

Elfriede Eysank, *Zur Verfärbung der Fluorite und des Steinsalzes*. Die Absorptionsspektren einer Anzahl verschiedenfarbiger Fluorite werden mit Monochromator u. Photozelle vor u. nach der Ra-Bestrahlung zwischen 350 u. 660 m μ gemessen. In diesem Gebiete treten im allg. 2 Maxima auf; das eine wandert von 575 bis 650 m μ , das andere von 380 bis 405 m μ . Das langwellige Maximum wird durch längere Ra-Bestrahlung u. durch Druck gegen kürzere Wellen verschoben. Die verschied. Maxima können auch verschied. Stabilität zeigen. An durch Fällung erhaltenem Eu-haltigem CaF₂ konnte ein Einfl. der seltenen Erde auf die Änderung der Absorptionskurve durch Ra-Bestrahlung nicht nachgewiesen werden, ebensowenig an Eu-haltigem NaCl. Künstlich aus Lsg. gezogene NaCl-Krystalle verfärbten sich unter gleichen Bestrahlungsverhältnissen rascher u. labiler als natürliche. Das Absorptionsspektrum des gelben Steinsalzes, das alle Eigg. der prim. Strahlungsfärbung aufweist, wird wiedergegeben. (S.-B. Akad. Wiss. Wien. Abt. IIa 145. 387—406. 1936. Wien, Inst. f. Radiumforschung.) KUTZELNIGG.

William H. Bragg, *Die physikalischen Eigenschaften von Krystallen in Beziehung zu ihrer Struktur*. Allg. verständlicher Vortrag über das obige Thema. (Gemmologist 6. 239—45. Mai 1937.) GOTTFRIED.

H. Fröhlich, *Theorie des elektrischen Zusammenbruchs in Ionenkrystallen*. Auf wellenmechan. Wege berechnet Vf. freie Weglänge u. Relaxationszeit eines Elektrons in einem Ionengitter. Unter der Annahme, daß der Überschlag durch Elektronen herbeigeführt wird, kann daraus die krit. Feldstärke F des elektr. Zusammenbruchs quantitativ berechnet werden. Sie ergibt sich in befriedigender Übereinstimmung mit Experimenten von v. HIPPEL (Ergebnisse d. exakten Naturwiss. 14 [1935]. 79). Im einzelnen zeigt sich, daß F zunimmt a) mit steigender Temp., u. zwar $\sim \sqrt{T}$ für Temp. oberhalb des Wärmezusammenbruchs, b) bei Anwesenheit von Fremdatomen, c) für Schichten von mehr als 10^{-6} cm Dicke. (Proc. Roy. Soc. [London]. Ser. A. 160. 230—41. 18/5. 1937. Bristol, Univ., Wills Physical Labor.) HENNEBERG.

Douglas H. Ewing und Frederick Seitz, *Über die Elektronenkonstitution der Krystalle LiF und LiH*. Ausführliche Darst. der C. 1937. I. 2549 referierten Arbeit. (Physic. Rev. [2] 50. 760—77. 31/10. 1936. Rochester, Univ.) GÖSSLER.

Giulio Natta und Rolando Rigamonti, *Krystalstruktur und Molekülsymmetrie des festen Wasserstoffsperoxyds*. Die Röntgenunters. an wss. H₂O₂ mit 48, 82 u. 90% H₂O₂ ergibt in guter Übereinstimmung mit FEHÉR u. KLÖTZER (C. 1936. I. 1807) die Gitterkonstanten $a = 4,02$ u. $c = 8,02$ Å, berechnete D. für 4 Moll. in der Elementarzelle: 1,73. Die Erörterung der verschied. möglichen Mol.-Strukturen führt zu der wahrscheinlichsten Annahme, daß das Mol. H₂O₂ zur z-Achse der Elementarzelle geneigt ist. Weiter wird die Existenz der Verb. H₂O₂·2H₂O mit einem charakterist. Gitter von wahrscheinlich geringer Symmetrie bestätigt. Weder H₂O noch diese Verb. werden von H₂O₂ in fester Lsg. aufgenommen. Die Raumgruppen D_4^4 u. D_4^8 haben die größte Wahrscheinlichkeit für sich. Aus der Krystalsymmetrie kann man schließen,

daß das Mol. so angeordnet ist, daß nicht alle H- u. O-Atome in einer Ebene liegen. (Gazz. chim. ital. 66. 762—72. Nov. 1936. Rom, Univ., Labor. f. physikal. Chemie.) R. K. MÜLLER.

Rolando Rigamonti, *Die Struktur der Kupfer(2)ferrocyanide*. I. *Ferrocyanid des Kupfers und Ferrocyanide von Kupfer und Kalium*. Die untersuchten Verbb. $\text{Cu}_2\text{Fe}(\text{CN})_6$, $\text{CuK}_2\text{Fe}(\text{CN})_6$ u. das durch teilweise Zers. erhaltene $\text{Cu}_3\text{K}_2\text{Fe}_2(\text{CN})_{12}$ haben nach der Röntgenunters. alle kub. flächenzentriertes Gitter mit fast gleicher Kantenlänge (9,97 bis 9,99 Å). Vf. zeigt, daß die wahrscheinlichste Struktur eine Anordnung ist, bei der in jeder Elementarzelle 4 Fe- u. 4 Cu-Atome zwei flächenzentrierten Gittern angehören, von denen eines im Mittelpunkt des anderen beginnt; unter sich sind diese Atome durch CN-Gruppen verbunden; im Innern der Zelle sind die anderen Cu-Atome, bzw. die K-Atome angeordnet. Es handelt sich somit um eine typ. „Übergangsstruktur“. Diese erklärt das bei der Fällung herrschende Gleichgewicht zwischen $\text{Cu}_2\text{Fe}(\text{CN})_6$ u. $\text{CuK}_2\text{Fe}(\text{CN})_6$, die in beliebigem Verhältnis Mischkristalle bilden. Sie bestätigt auch die Annahme (CAMBI, REIHLEN u. Mitarbeiter), daß die CN-Gruppen sowohl an Cu- als auch an Fe-Atome gebunden sein können u. die Existenz eines Komplexions $\text{CuFe}(\text{CN})_6^{--}$. Eine ähnliche Struktur ist auch bei anderen Verbb. $\text{R}^{\text{II}}\text{Me}_2\text{Fe}(\text{CN})_6$ u. $\text{R}^{\text{II}}\text{Me}^{\text{II}}\text{Fe}(\text{CN})_6$ zu erwarten, wenn der Ionendurchmesser von R^{II} etwa 1,60 Å beträgt u. die Durchmesser von Me^{I} bzw. Me^{II} unter 3,2 Å liegen. (Gazz. chim. ital. 67. 137—46. März 1937. Pavia, Univ., Inst. f. allg. Chemie.) R. K. MÜLLER.

Rolando Rigamonti, *Die Struktur der Kupfer(2)ferrocyanide*. II. *Ferrocyanide von Kupfer und einwertigen Kationen*. (I. vgl. vorst. Ref.) Mit Röntgen- u. Elektronenstrahlen werden die Verbb. $\text{CuMe}_2\text{Fe}(\text{CN})_6$ mit $\text{Me} = \text{Li}, \text{Na}, \text{NH}_4$ u. Rb untersucht, nur mit Elektronenstrahlen die Verbb. $\text{Cu}_2\text{Fe}(\text{CN})_6$ u. $\text{CuMe}'_2\text{Fe}(\text{CN})_6$ mit $\text{Me}' = \text{K}, \text{H}$ u. Tl . Alle untersuchten Verbb. haben dieselbe kub. Struktur mit einer Kantenlänge von etwa 10,0 Å. Die Säure $\text{H}_2\text{CuFe}(\text{CN})_6$, von der sie abzuleiten sind, wird in dem Umsetzungsprod. von CuSO_4 mit einem großen Überschuß an $\text{H}_4\text{Fe}(\text{CN})_6$ in fester Lsg. mit $\text{Cu}_2\text{Fe}(\text{CN})_6$ mit Elektronenstrahlen nachgewiesen. Die Verbb. $\text{CuK}_2\text{Fe}(\text{CN})_6$ u. $\text{CuNa}_2\text{Fe}(\text{CN})_6$ sind dimorph, die zweite Form hat vermutlich rhomb. oder monokline Struktur. Unterss. mit Elektronenstrahlen an dünnen Häutchen lassen bei allen Verbb. (außer denjenigen mit $\text{Me} = \text{Tl}, \text{NH}_4$ u. Rb) Orientierung von Kristalliten mit der Zone (0 0 1) senkrecht zur Ebene des Häutchens erkennen. Durch diese Orientierung ist vermutlich der Widerstand der bei Messungen des osmot. Druckes verwendeten Ferrocyanidmembranen zu erklären. — Auf Grund der Unterss. ist für diese Verbb. allg. eine aus den Gruppen $\text{CuFe}(\text{CN})_6^{--}$ gebildete Zelle anzunehmen, innerhalb deren ein- u. zweiwertige Kationen angeordnet sind. (Gazz. chim. ital. 67. 146—58. März 1937. Pavia, Univ., Inst. f. allg. Chemie.) R. K. MÜLLER.

István Náráy-Szabó, *Über Metalle und Legierungen*. Kurze Schilderung der Gittertheorie. (Magyar Chem. Folyóirat 43. 8—13. Jan./April 1937. [Orig.: ung.] SAIL.

Georg Hass, *Über die Struktur dünner, bei tiefen Temperaturen kondensierter Metallschichten*. Schichten aus Silber u. Antimon werden auf dünne Kollodiumhäutchen, die auf tiefe Temp. abgekühlt werden können, aufgedampft. Um Kondensation von Fettdämpfen etc. auf die Schichten zu verhüten, sind die Schichtträger mit einem ebenfalls gekühlten Gehäuse umgeben. — Elektronenbeugungsdiagramme von Silber, das bei -175° kondensiert war, zeigen gut ausgeprägte, allerdings stark verbreiterte Interferenzringe, die bei Erwärmung auf Raumtemp. schärfer werden. Demnach ist auch bei tiefen Temp. kondensiertes Silber kristallin, wenn auch die Kristalle noch klein sind. — Bei tiefer Temp. kondensiertes Antimon ergibt zwei breite Interferenzringe, die auf eine amorphe Struktur hinweisen. Bei Zimmertemp. treten aber schon scharfe Interferenzringe u. -punkte auf, so daß hier schon auf größere Kristalle zu schließen ist. Definierte Umwandlungspunkte aus dem amorphen in den kristallinen Zustand konnten nicht beobachtet werden. (Naturwiss. 25. 232—33. 9/4. 1937. Danzig-Langfuhr, Techn. Hochsch.) BOERSCH.

M. G. Oknow, *Über die Korngröße in Metallen*. Am Beispiel der Kristallisation von Zn wird gezeigt, daß durch Zusatz sehr geringer Mengen (0,07—0,70%) von einigen Metallen (Mg, Al, Hg) die Größe der Zn-Kristalle ganz stark vermindert wird; es resultiert ein ganz feinkristallines Metall; die Orientierung der großen Kristalle des reinen Zn senkrecht zur Kühloberfläche verschwindet vollständig. Andere Zusätze (Sn, Sb, Cd) wirken erst bei Mengen von 0,5—0,6%; Cu, Fe, Ni erst bei 0,9—1,0%, u. bei einigen Zusätzen (Cu, Ag, Bi) kann sogar bei Konz. über 1% kein entsprechender Einfl. beobachtet werden. Andere Beimengungen wieder, wie As, wirken gerade ent-

gegengesetzt u. rufen eine Vergrößerung der Krystallstruktur hervor. Die Erscheinung der Verfeinerung der Krystallstruktur scheint durch die Theorie der Krystallisation des getriebenen Metalles gut zu erklären sein (vgl. KEIL, MITSCHKE, LEGAT, TRENKLER, C. 1934. II. 658), da die am stärksten wirkenden Zusätze Mg u. Al leicht als Desoxydatoren in feindisperse Oxyde übergehen u. dadurch das Wachsen von großen Krystallen stören könnten. Ähnliche Unterss. für andere (Sb, Al, Cu) Metalle sind im Gang. (Metallurgist [russ.: Metallurg] 1936. Nr. 3. 3—8.) v. FÜNER.

A. A. Botschwar, N. M. Below und B. A. Granowski, *Über die Sammelrekristallisation der Metalle*. Durch Verss. mit Streifen aus Zn, Al u. Cu, die in ihrer Länge auf verschied. Temp. erhitzt werden, wird gezeigt, daß für jedes Metall eine bestimmte optimale Temp. besteht, bei der die Rekristallisation zu bes. großen Krystallen führt. Die Temp. beträgt für Zn 320—360°, Al 595—630° u. Cu 950—1000°. Der Einfl. von geringen Beimengungen im Metall kann verschied. sein u. die Rekristallisation entweder fördern oder hemmen. Die optimale Temp. muß als die Temp. angesehen werden, bei der das Verhältnis zwischen der Zahl der Krystallisationszentren u. der linearen Geschwindigkeit der Sammelrekristallisation (Bldg. von großen Krystallen aus kleinen) bes. günstig liegt. Außer der Zus. des Metalles beeinflußt auch die ursprüngliche Struktur des Metalles die Rekristallisation. (Non-ferrous Metals [russ.: Zvetnyje Metally] 11. 86—89. 1936.) v. FÜNER.

M. Kornfeld, *Über die Keimbildung bei der Rekristallisation*. IV. Die Orientierung der Rekristallisationskeime. (III. vgl. C. 1937. I. 2102.) Untersucht wurde an hartgezogenem Al-Draht der Zusammenhang der Textur der Rekristallisation mit der Textur des plast. deformierten Ausgangsmaterials. Der Zusammenhang läßt sich ausdrücken durch die Gleichung $n(w) = v(w) \cdot c(w)$, wo $n(w)$ die Verteilung der neuen Körner nach ihrer Orientierung, $v(w)$ die Verteilung des Vol. des Ausgangsmaterials nach der Orientierung u. $c(w)$ die Abhängigkeit der relativen Geschwindigkeit der Bldg. der Rekristallisationskeime von ihrer Orientierung bedeuten. Die Al-Proben wurden bei verschied. Temp. geglüht, nach dem Glühen durch Dehnung deformiert u. hierauf rekristallisiert. Die Orientierung der neuen Körner wurde opt. bestimmt. Aus den Verss. ergab sich, daß die Textur $n(w)$ der Rekristallisation eng verbunden ist mit der Textur $v(w)$ des plast. deformierten Ausgangsmaterials, wobei jedoch im allg. $n(w)$ u. $v(w)$ nicht zusammenfallen. (Physik. Z. Sowjetunion 11. 297—301. 1937. Jekaterinburg [Swerdlowk], Physikal.-techn. Inst. d. Urals.) GOTTFRIED.

M. Kornfeld und A. Schamarin, *Über die Keimbildung bei der Rekristallisation*. V. Einfluß der Erholung auf die Keimbildungsgeschwindigkeit bei nachfolgender Rekristallisation. (IV. vgl. vorst. Ref.) In einer früheren Arbeit (vgl. C. 1935. II. 1655) war gezeigt worden, daß das Glühen eines plast. deformierten, polykrystallinen Al im Temp.-Bereich der reinen Erholung die Geschwindigkeit der Keimbldg. bei nachfolgender Rekristallisation erniedrigt. In der vorliegenden Arbeit wird dieser Effekt an Al-Einkrystallen untersucht; hierbei wurde festgestellt, daß gegenüber dem polykrystallinen Material das Vorzeichen des Effektes umgekehrt ist. Dieser Unterschied des Vorzeichens ist quantitativen Strukturunterschieden zuzuschreiben. (Physik. Z. Sowjetunion 11. 302—06. 1937. Jekaterinburg [Swerdlowk], Physikal.-techn. Inst. d. Urals.) GOTTFRIED.

E. A. Owen und E. L. Yates, *Röntgenuntersuchung von reinen Eisen-Nickellegierungen*. II. Wärmeausdehnung von einigen weiteren Legierungen. (I. vgl. C. 1937. I. 3115.) Es werden die Gitterparameter von 3 Fe-Ni-Legierungen mit 41,1, 32,2 u. 24,2 Gewichts-% Ni bei verschied. Temp. gemessen. Die Legierungen mit 41,1 u. 32,2% Ni haben bei niedriger Temp. einen niedrigen, bei höherer Temp. einen höheren Ausdehnungskoeff.; das Anwachsen von dem ziemlich konstanten niedrigen Wert auf den ebenfalls konstanten höheren Wert erfolgt in einem kleinen Temp.-Intervall. Die Ausdehnungskurve der 24,2%ig. Ni-Legierung zeigt den Hysteresiseffekt, der bei irreversiblen Legierungen gefunden wird. Es wird die Ausdehnung der α -u. der γ -Phase gemessen, wobei das Atomvol. der α -Phase größer ist als das der γ -Phase bei der gleichen Temperatur. Der Ausdehnungskoeff. der raumzentrierten α -Phase ist bei 0° etwa $8,2 \cdot 10^{-6}$ u. bei 200° etwa $14,0 \cdot 10^{-6}$ u. der der flächenzentrierten γ -u. γ' -Phasen ist zwischen 0 u. 630° $17,5 \cdot 10^{-6}$. (Proc. phys. Soc. 49. 178—88. 1/3. 1937. Bangor, Univ., Coll. of North Wales.) BÜSSEM.

G. Chaudron, *Gase in Metallen*. (Bull. Ass. techn. Fond 11. 4—12. Jan. 1937. — C. 1936. II. 930. 1937. I. 23.) HOCHSTEIN.

C. J. Smithells und C. E. Ransley, *Die Diffusion von Gasen durch Metalle*. IV. Die Diffusion von Sauerstoff und Wasserstoff durch Nickel bei sehr hohen Drucken.

(III. vgl. C. 1936. II. 3517.) Da nach neueren theoret. Vorstellungen über den Diffusionsmechanismus die Adsorption an der Metalloberfläche den maßgebenden Faktor darstellt u. diese mit steigendem Druck nach LANGMUIR einem Sättigungswert zustrebt, so müßte die Diffusionsgeschwindigkeit bei sehr hohen Drucken von diesen unabhängig werden. Um dies nachzuprüfen, wird die Diffusionsgeschwindigkeit von O₂ (bzw. von O-Atomen, da bei der Diffusion stets eine Spaltung der Moll. stattfinden dürfte) durch Ni-Rohre nach dem früher beschriebenen Verf. bei 900° gemessen; sie wird bereits bei kleinen O₂-Drucken (oberhalb 0,25 mm Hg) unabhängig vom Druck, was auf dem Gleichgewicht zwischen dem Gas im Metall u. der damit in Berührung stehenden Nickeloxidschicht an der Oberfläche beruht. — Ferner wird die Diffusionsgeschwindigkeit von H₂ (bzw. H-Atomen) durch ein 0,35 mm dickes Ni-Diaphragma bei 248° u. 400° sowie bei Drucken bis hinauf zu 112 at gemessen; sie ergibt sich selbst bei den höchsten Drucken innerhalb der Meßgenauigkeit proportional \sqrt{P} , entsprechend der Diffusionsgleichung $D = k \Theta \sqrt{P}$, wobei k eine Konstante u. $\Theta = a P^{1/2} / (1 + a P^{1/2})$ nach LANGMUIR-FOWLER (vgl. C. 1935. II. 3489) der von adsorbierten O-Atomen besetzte Bruchteil der Metalloberfläche ist. Bei 248° wird die Diffusionsgeschwindigkeit auch bei kleinen Drucken (1 at — 3 mm Hg) bestimmt; es zeigen sich die schon früher bei Drucken unter 4 at beobachteten Abweichungen von jener Diffusionsgleichung. Vff. versuchen, den gefundenen Druckeinfl. oberhalb des Sättigungswertes der Adsorption theoret. zu deuten. (Proc. Roy. Soc. [London]. Ser. A 157. 292—302. 2/11. 1936.) ZEISE.

Paul Týry und Stephen Krausz, *Einfluß von molekularem Stickstoff auf Molybdän bei hohen Temperaturen.* Bei der Unters. der Wärmewrg. von Mo-Drähten in verschied. Gasatmosphären unter Zug beobachteten die Vff., daß sich die Drähte, in N₂ erhitzt, ganz anders verhielten als beim Erhitzen in H₂, Ar oder Vakuum. Der „Erweichungspunkt“ (yield point), unter dem der Punkt verstanden wird, bei dem die plast. Deformation beginnt u. die Verlängerung des Drahtes im bes., wird stark von N₂ beeinflusst. Einen großen Einfl. auf die Nitridbildg. übt die Vorbehandlung der Dichte aus; so reagieren kalt bearbeitete Drähte sehr viel langsamer mit N₂ als angelassene; am langsamsten tritt Rk. ein, wenn die Drähte vollkommen rekristallisiert sind. Werden mit N₂ behandelte Drähte permanent deformiert, so erlangen sie ihre früheren n. Eigw. wieder. Durch die N₂-Behandlung wird der elektr. Widerstand nicht geändert. Die sorbierte N₂-Menge ist sehr gering u. beträgt etwa 0,007%. Durch Erhitzen in H₂ im Vakuum wird der N₂-Geh. wieder abgegeben. (Nature [London] 138. 331. 1936.)

GOTTFRIED.

E. W. Fell, *Verzerrung von Eisen und Molybdän.* Unter Bezugnahme auf die Arbeit von TURY u. KRAUSZ (vgl. vorst. Ref.) bespricht Vf. die bemerkenswerten „Erweichung“ (yield) von Fe u. weichem Stahl. Er hält es für wahrscheinlich, daß dies bedingt wird durch die Art der Verformung der Fe-Einkristalle u. die geringe Kristallitgröße. Hierdurch wird die Transmission der Verformung durch die Kristallaggregate erleichtert. Vf. berichtet weiter kurz über Verss. an β -Messing u. Mo, um ähnliche Effekte zu erhalten. (Nature [London] 138. 760. 31/10. 1936. Manchester, Metallurgical Labor.)

GOTTFRIED.

Jean-J. Trillat und Shiguéo Oketani, *Untersuchung der Umwandlung, die in bestimmten Metallen durch Erhitzen im Vakuum oder in Luft bewirkt wird.* In Gold- u. Silberschichten von 50—70 μ Dicke kann durch Erhitzen im Vakuum oder in N₂ u. Ar über 500° nach 2 Stdn. eine hexagonale Modifikation ($a = 5,28 \text{ \AA}$) mit der hexagonalen Achse senkrecht zur Schichtebene erzeugt werden. Der Nachw. erfolgt mit Elektronenbeugungsaufnahmen. In Ggw. von O₂ erfolgt bei reinem Au nur die Umwandlung zum hexagonalen Gitter, während bei verunreinigtem Metall (Cu-Geh. > 1%) ein kompliziertes Diagramm auftritt, das beim Erhitzen im Vakuum wieder verschwindet. Bei Al, Cu, Fe kann in O₂ die Bldg. stabiler Oxyde verfolgt werden. Pt zeigt gar keinen Effekt. (C. R. hebd. Séances Acad. Sci. 203. 1064—66. 23/11. 1936. Besançon.)

BÜSSEM.

J.-J. Trillat, *Durch Erhitzen im Vakuum in inerten Gasen und in Luft hervorgerufene Umwandlungen in bestimmten Metallen.* Vgl. vorst. Referat. (Métaux et Corros. [2] 12 (13). 6—8. Jan. 1937. Besançon.)

BÜSSEM.

K.-W.-Fritz Kohlrausch, *Effet Raman et structure moléculaire.* Paris: Centre de documentation universitaire, Tournier et Constans. 1937. (57 S.) 8°.

Colin J. Smithells, *Gases and metals: an introduction to the study of gas-metal equilibria.* London: Chapman & H. 1937. (225 S.) 18 s.

A. Elektrizität. Magnetismus. Elektrochemie.

* C. J. Bouwkamp und B. R. A. Nijboer. *Bemerkungen über Feldstärkeabhängigkeit der dielektrischen Konstante und Kerreffekt*. Vff. weisen darauf hin, daß man aus der gemessenen Feldstärkeabhängigkeit der DE. polarer Fl. u. der KERR-Konstanten nicht das Dipolmoment selber, wohl aber eine obere Grenze dafür berechnen kann. Verschiedentlich durchgeführte Berechnungen des Dipolmomentes beruhen auf der Verwendung einer falschen Formel. (*Physica* 4. 379—88. Mai 1937. Groningen, Univ., Natuurkundig Labor.) HENNEBERG.

Andrew Gemant und Willis Jackson, *Die Messung der inneren Reibung in einigen festen dielektrischen Materialien*. Die innere Dämpfung fester Dielektrika wurde im Frequenzbereich 0,3—10 Hz mit Hilfe der freien Torsionsschwingungen u. der freien lateralen Schwingungen untersucht. Die klass. Annahme, daß die Friktion viscosen Charakter besitze, wird als irrig erwiesen. Die klass. „Viscositätskonstante“ geht in erster Näherung umgekehrt mit der Frequenz; dies entspricht einem konstanten Energieverlust pro Schwingung. Wahrscheinlich ist dieses Verh. mit Hilfe der festen Reibung zu erklären. Eine andere Erklärung auf Grund der Vorstellung einer komplexen Viscosität wird ebenfalls ins Auge gefaßt. — Die Abhängigkeit des Elastizitätsmoduls u. der Dämpfung von der Temp. wurde zwischen 20 u. 180° untersucht. Der Elastizitätsmodul nimmt mit steigender Temp. im allg. ab, die Dämpfung zu. — Untersucht wurden Ebonit, Trolitul, Quarz, Glas u. Holz. (*Philos. Mag. J. Sci.* [7] 23. 960—83. Mai 1937. Oxford, Engineering Lab.) ETZRODT.

Walter G. Cady, *Longitudinaler Effekt in Rochellesalz*. An Rochellesalz, das in Platten vorlag, deren Normale mit den drei Krystallachsen gleiche Winkel bildete u. an einem Stab, dessen Längsrichtung dieselbe Orientierung hatte, wurde die piezoelekt. Konstante für Kompression in dieser Richtung gemessen. (*Physic. Rev.* [2] 51. 596. 1/4. 1937. Wesleyan Univ.) GOTTFRIED.

Oscar Norgorden, *Die inversen piezoelektrischen Eigenschaften von Seignettesalz bei Hörfrequenzen*. Vf. untersuchte die piezoelekt. Längenänderungen von Seignettesalz in Abhängigkeit von der Temp., der Frequenz u. der elektr. Feldstärke. Zu den Verss. wurden möglichst großen u. gut geschliffenen Krystallen Elektroden aus Metallfolie aufgeklebt; diesen wurde die erregende Frequenz zugeführt, die den Krystall zu Änderungen seiner Dicke anregte. Auf die eine Elektrode wurden ferner, getrennt durch isolierende Zwischenschichten, eine geerdete Folie u. eine dritte Elektrode aufgeklebt. Der dritten Elektrode gegenüber wurde in geringem Abstand eine feste Platte angeordnet; beide zusammen bildeten einen Luftkondensator, der am Eingang eines mehrstufigen Verstärkers lag u. auf konstantem Potential gehalten wurde. Die unter dem Einfl. der Dickenänderungen des Krystalls erfolgenden Ladungsänderungen dieses Luftkondensators konnten als Stromänderungen im Ausgangskreis des Verstärkers gemessen werden. — Der Vorbehandlung der Krystalle wurde besondere Sorgfalt zugewendet. — Die Verss. ergaben, daß die inverse piezoelekt. Dilatation ungefähr der angewandten Feldstärke (Spitzenfeldstärke 5 . . . 47 V/cm) proportional ist. Ferner war sie prakt. unabhängig von der Temp. im Bereich 13,3 . . . 35,4° u. von der Frequenz im Bereich 100 . . . 4000 Hz. — Bei tieferen Temp. nahm die inverse piezoelekt. Dilatation mit abnehmender Frequenz zu, während bei Temp. oberhalb des CURIE-Punktes umgekehrt eine Zunahme mit abnehmender Frequenz beobachtet wurde. — Die bei Frequenzen über 100 Hz erhaltenen Ergebnisse sind in guter Übereinstimmung mit der Theorie von MÜLLER (C. 1935. II. 485). Der bei Temp. unterhalb des CURIE-Punktes beobachtete Anstieg des Effektes mit abnehmender Frequenz wird auf Grund der Theorie von SCHULWAS-SOROKIN u. POSNOV (C. 1935. II. 656) erklärt. (*Physic. Rev.* [2] 49. 820—28. 1/6. 1936. Minnesota, Univ.) A. BÜCHNER.

Oscar Norgorden, *Die piezoelektrischen Eigenschaften von Seignettesalz*. In einer früheren Arbeit (vgl. vorst. Ref.) teilte Vf. mit, daß bzgl. des piezoelekt. Verh. von Seignettesalz Unterschiede zwischen seinen Messungen u. der Theorie von MÜLLER (vgl. C. 1935. II. 485) bestehen. Diese Diskrepanzen beruhen jedoch teils auf einem Rechenfehler, teils auf einer unrichtigen Anwendung der MÜLLERSchen Theorie u. werden berichtigt. (*Physic. Rev.* [2] 50. 782. 15/10. 1936. Minneapolis, Univ. of Minnesota.) FUCHS.

S. Bahrs und J. Engl, *Zum piezoelektrischen Effekt an Ammoniumchloridkrystallen beim Umwandlungspunkt — 30,5°*. Mit einer genau beschriebenen App. wird der Verlauf

*) Dipolmoment organ. Verbb. s. S. 556.

des piezoelekt. Effektes an 2 Platten [\perp zur (1 1 1)-Richtung geschnitten] nahe dem Umwandlungspunkt in Abhängigkeit von der Temp. gemessen. Die erhaltenen Daten sind in Tabellen u. Kurven wiedergegeben. Es ergab sich, daß der piezoelekt. Effekt des NH_4Cl bei $-30,4$ sich auszubilden beginnt; bei $-32,5$ ist er auf seinen vollen Tief-temp.-Wert gewachsen. Die Umwandlung von freier Rotation der NH_4 -Komplexe bis zu ihrem Einfrieren geht also innerhalb von nur 2° vor sich. Die verwendeten Drucke lagen zwischen 2 u. 8 kg; der piezoelekt. Modul von NH_4Cl wurde zu $d_{44} = 0,337 \cdot 10^{-8}$, etwa 20-mal kleiner als der Modul d_{11} von Quarz, gefunden. (Z. Physik 105. 470—77. 1937. Berlin-Charlottenburg.)

THILO.

R. Warnecke, *Kritische Potentiale der Sekundäremission*. Bei Unters. der gesamten Sekundäremission für die Metalle W, Ta u. Ni findet Vf. gewisse Übereinstimmungen zwischen den Werten der krit. Potentiale u. den entsprechenden Werten der Energieniveaus der äußeren Bahnen. (J. Physique Radium [7] 7. 318—20. 1936.) GÖSSL.

Erwin W. Müller, *Die Abhängigkeit der Feldelektronenemission von der Austrittsarbeit*. Die experimentelle Unters. der Feldemission bereitet recht erhebliche Schwierigkeiten. Vf. untersucht deshalb die Abhängigkeit der Feldemission von der Austrittsarbeit, indem er neben der Feldemission die glühelekt. Austrittsarbeit an mit Ba, Mg u. Cs bedeckten Wolframunterlagen bestimmt. Um genaue Werte zu erhalten, werden in der Hauptsache sorgfältig polierte Spitzen verwendet u. die Dimensionen so gewählt, daß schon bei relativ kleinen Spannungen große Feldstärken erreicht werden. Die Austrittsarbeit wird durch Veränderung des Bedeckungsgrades der W-Unterlage mit Ba bzw. Mg u. Cs geändert. Die Feldemission ist viel stärker von der Austrittsarbeit φ abhängig, als theoret. zu erwarten ist. Es ist die Stromdichte nicht von der $3/2$ -ten Potenz der Austrittsarbeit abhängig, sondern es ist für die Feldemission die dritte Potenz der glühelekt. Austrittsarbeit maßgebend. Dies gilt sowohl für dünne adsorbierte Schichten wie für das massive Metall (an Ba u. Mg gemessen). Bei Cs-Schichten erhält man schon bei Feldstärken von ungefähr 10^4 V/cm meßbare Feldströme. Trotz der Abweichung von der Theorie findet keine Überschreitung der der Austrittsarbeit entsprechenden Potentialschwelle statt, wie die Messung der Geschwindigkeitsverteilung der Feldelektronen u. das Fehlen eines Abkühlungseffektes zeigen. (Z. Physik 102. 734—61. 6/10. 1936.)

BRUNKE.

Erwin W. Müller, *Versuche zur Theorie der Elektronenemission unter der Einwirkung hoher Feldstärken*. Der nach der Theorie zu erwartende sowie der experimentell ermittelte Zusammenhang zwischen der Stromstärke u. der Feldstärke bei der kalten Elektronenemission wird angegeben. Im Gegensatz zur Glühemission darf theoret. bei der Feldemission keine Abkühlung der Kathode eintreten. Diese Forderung der Theorie wird experimentell an einer W-Drahtspitze bestätigt, die unter den gegebenen Bedingungen pro Hundertstel Volt Austrittsarbeit eine Abkühlung von 1° hätte zeigen müssen. Es kann sich mithin bei den Feldelektronen nicht um Elektronen handeln, die mittels ihrer therm. Energie die Potentialschwelle überwinden. Auch die Geschwindigkeitsverteilung der Feldelektronen, die prinzipiell von derjenigen der Glühelektronen verschied. ist, bestätigt, daß sie ohne Überschreiten einer Potentialschwelle aus der Kathode austreten. Jedoch ist die Abhängigkeit des Feldstromes von der Austrittsarbeit (φ) viel stärker als nach der wellenmechan. Theorie der Durchdringung einer Potentialschwelle zu erwarten ist (vgl. vorst. Ref.). Die Feldstromkennlinien als Funktion von φ genügen nicht, wie theoret. zu erwarten, einem $\varphi^{3/2}$, sondern einem φ^3 -Gesetz. Man muß annehmen, daß eine niedrige, breite Potentialschwelle leichter durchdrungen werden kann als eine wellenmechan. äquivalente Schwelle von geringerer Breite u. größerer Höhe. (Z. techn. Physik 17. 412—16; Physik. Z. 37. 838—42. 1/12. 1936. Berlin-Siemensstadt, Forschungslabor. II der Siemenswerke.)

BRUNKE.

W. P. Jouse, *Zur Frage über die Eigenschaften der Sperrschicht in den Ventilphotozellen*. Der Gleichrichtereffekt in der Sperrschichtphotozelle ist an das Vorhandensein einer halbleitenden Übergangsschicht gebunden, deren Eigg. im einzelnen noch ungeklärt sind. Der Vf. unternimmt den Vers., derartige Schichten mit gut definierten Eigg. herzustellen u. auf ihre Gleichrichtereff. zu untersuchen. Es werden verschied. Übergangsschichten auf Cu_2O aufgetragen (SiO_2 , B_2O_3 u. a.); sie ergaben nur dann positiven Effekt, wenn die Sperrschicht inneren Photoeffekt (Ti_2S) aufwies. Der Ventilphotoeffekt war dabei abhängig von der Dicke der Ti_2S -Schicht. Bei sehr dünner Schicht erhält man bei 2 Frequenzen lichtelekt. Maxima, deren eines dem Photoeffekt von Ti_2S , das andere dem der Cu_2O -Unterlage entspricht. Das letztere

fällt bei dicken Schichten weg. Vgl. der Beobachtungen mit denen anderer Autoren ergibt Übereinstimmung. Bei künstlich erzeugten Systemen ist allerdings der erzielte Photoeffekt wesentlich geringer als in den üblichen Ventilphotozellen. Daraus muß der Schluß gezogen werden, daß die Struktur der Sperrschicht eine entscheidende Rolle spielt. Bei synthet. Herst. der Schichten (Verdampfung im Vakuum) entsteht ein äußerst feinkristalliner Aufbau, in dem die Elektronen prakt. vollständig aufgehalten werden. Bei den n. Sperrschichten dagegen handelt es sich um ein gut gebildetes Krystallgitter, in dem die Elektronen relativ große Weglängen ohne Rekombination durchlaufen. (Physik. Z. Sowjetunion 11. 122—27. 1937. Saratow, Staatsuniv., Physikal. Inst.) REUSSE.

E. A. Kirilow und A. M. Polonsky, *Über die Wirkung der plastischen Deformation auf den inneren Photoeffekt in Silberchlorideinkrystallen*. Bei der Unters. der Einw. der plast. Zugdeformation auf den inneren Photoeffekt in AgCl-Einkrystallplatten wurde eine Abhängigkeit des prim. Photostromes von der Belastung nachgewiesen, wobei bei Belastungen von 80—100 g/qmm der Strom um 5—7% ansteigt. Bei weiterer Vergrößerung der Zugkraft fällt er sprunghaft nach jeder genügend großen Belastung ab. Diese Stromsprünge erreichen 30—50% des ursprünglichen Wertes. Wird nach der Zugdeformation des Krystalles die Deformation unverändert gehalten, so tritt eine teilweise Regression dieser Erscheinung auf: der Photostrom steigt etwas an, erreicht aber nicht seinen ursprünglichen Wert. Dasselbe wird auch nach Entlastung des Krystalles beobachtet. Es wurde ferner die spektrale Verteilung des Photostromes im Gebiet von 400—365 μ vor u. nach der Deformation untersucht. Die Spektralkurven zeigen im allg. eine Änderung des Photostromes nach der Deformation, obwohl ihr gesamter Verlauf durch die Deformation nicht wesentlich beeinflußt wird u. keine Verschiebung der Spektralgrenze auftritt. (Physik. Z. Sowjetunion 9. 100—01. 1936. Odessa, Univ., Physikal. Inst.) KLEVER.

H. M. Barlow, *Eine experimentelle Untersuchung über die Gültigkeit des Ohmschen Gesetzes für Metalle bei hohen Stromdichten*. Die Gültigkeit des OHMSchen Gesetzes bei hohen Stromdichten wird geprüft, indem durch dünne Goldfolien ein sehr starker Gleichstrom u. ein relativ schwacher Wechselstrom hoher Frequenz geschickt wird. Die angewendeten Stromstärken betragen bis zu 6×10^6 Amp./qcm. Es wird darauf geachtet, daß Temp.-Schwankungen die Messungen nicht verfälschen. Der Widerstand der Goldfolie nimmt bei sehr hohen Stromdichten (Temp. konstant) zu, u. die Zunahme wächst mit steigender Temperatur. (Proc. physic. Soc. 48. 549—62. 1/7. 1936. London, Univ., Univ. College.) BRUNKE.

F. London, *Über die Natur des supraleitenden Zustandes*. Krit. Betrachtungen zu den jüngsten Theorien der Supraleitung, bes. zu der vom Vf. (C. 1936. II. 1311) u. von SLATER (C. 1937. I. 3605). (Physic. Rev. [2] 51. 678—79. 15/4. 1937. Paris, Inst. HENRI POINCARÉ.) HENNEBERG.

Robert Forrer, *Über die Art der strombildenden Elektronen bei der Supraleitung*. Vf. wendet die von ihm im Zusammenhang mit CURIE-Punkt u. F. entwickelte Auffassung des Elektronengitters (vgl. C. 1937. I. 4203 u. früher) auf die Supraleitung an. Die supraleitenden Elemente zerfallen in zwei Gruppen, solche mit niedrigem u. solche mit hohem Schmelzpunkt. Bei den ersteren läßt sich die „Gittervalenz“, d. h. die Zahl der das Gitter bildenden Elektronen, eindeutig angeben; sie ist 1 für Mg, Zn, Cd, Al, Ga. In u. 2 für Sn, Pb. Für diese Elemente ist die Zahl der Valenzelektronen im üblichen Sinne um 1 oder 2 größer. Wird nun das Gitter aus p-Elektronen gebildet, was nach dem Bilde des Vf. notwendig ist, so bleiben in den supraleitenden Elementen nur noch die s-Elektronen der äußeren Schale übrig, u. diese sollen zum Supraleitungsstrom beitragen. Andererseits macht die Abwesenheit solcher s-Elektronen die Supraleitung unmöglich. „Supraleiter sind die Körper, die zwischen den geschlossenen Schalen u. dem Elektronengitter nur s-Elektronen enthalten“. Die Gültigkeit dieser Regel wird an Metallen u. Legierungen nachgewiesen u. gleichzeitig das Elektronengitter für einige Legierungen bestimmt. Schließlich macht Vf. noch die Hypothese, daß auch die supraleitenden s-Elektronen unterhalb der Grenztemp. ein Gitter bilden, welches sich dem Haupt-(p-) Gitter überlagert. (J. Physique Radium [7] 8. 67—80. Febr. 1937. Straßburg, Physikal. Inst.) HENNEBERG.

C. J. Milner, *Der Effekt der elektrischen Widerstandsänderung von Cadmium durch ein Magnetfeld bei tiefen Temperaturen*. Im Anschluß an die Unters. an Cd-Einkrystallen (C. 1937. I. 4470) werden jetzt neue Ergebnisse über die elektr. Widerstandsänderung von polykrystallinem Cd in Magnetfeldern bis zu 26 000 Oerstedt

beschrieben. Bei 20,4° K zeigten Cd-Drähte verschied. Reinheit eine Konstanz der Größe b des linearen Gesetzes: $\Delta R = b(H - H_k)$ für alle Proben. H_k war proportional dem spez. Widerstand der Probe. Die gleichen Resultate wurden bei 77° K gefunden. Bei der Temp. des fl. He wurde ein neuer Effekt gefunden, da zu der linearen Abhängigkeit von H hier noch ein quadrat. Glied hinzutritt, also $\Delta R = aH^2 + bH$. b war wieder konstant u. a umgekehrt proportional dem elektr. Widerstand der Substanzprobe. Unters. im Temp.-Gebiet zwischen 3 u. 21° K zeigten, daß a bei sehr tiefen Temp. für eine bestimmte Probe konstant ist, dagegen oberhalb 4° K sehr schnell zu verschwindenden Werten abfällt. b ist nur sehr wenig von der Temp. abhängig. Der Effekt der zusätzlichen quadrat. Magnetfeldabhängigkeit bei sehr tiefen Temp. verschwindet, wenn Strom u. äußeres Magnetfeld parallel zueinander gerichtet sind. In diesem Falle strebt die Widerstandsänderung ΔR bei Heliumtemp. Sättigung zu. Andere, bes. leidener Unters. an anderen Substanzen, werden diskutiert. Es läßt sich auch aus ihnen der neue Effekt herauslesen. (Proc. Roy. Soc. [London]. Ser. A 160. 207—29. 18/5. 1937. Cambridge, St. John's College.) FAHLENBRACH.

I. K. Kikoin, Halleffekt in Ni beim Überschreiten des Curie-Punktes. Es wurde die Temp.-Abhängigkeit des HALL-Effektes beim Ni bis über den Curiepunkt untersucht. Die gleichzeitige Messung der Magnetisierung erlaubte es, den wahren HALL-Koeff. (R_1) zu bestimmen. Der Vgl. der R_1 -Werte unterhalb u. oberhalb des Curiepunktes (letztere unter Verwendung der Werte von TERRY) zeigte, daß R_1 am Curiepunkt nicht merklich springt. Die Unters. zeigte ferner, daß die HALLsche EK. proportional der Magnetisierung ist, u. daß der HALL-Koeff. einen anomal hohen Wert aufweist u. innerhalb der Grenzen von 1,5 bis 3,5 schwankt. Die Deutung dieser Erscheinung wird durch die Tatsache erläutert, daß die Leitungselektronen, die recht nahe bei den magnet. Metallatomen vorbeilaufen, von ihnen direkt beeinflußt werden. Die Verss. zeigen weiter, daß der HALL-Effekt auch oberhalb des Curiepunktes, wo das entsprechende Molekularfeld gegenüber dem äußeren Felde klein ist, durch die Magnetisierung u. nicht durch die Induktion bestimmt wird. (Physik. Z. Sowjetunion 9. 1—12. 1936. Leningrad, Physikal.-techn. Inst. d. Urals.) KLEVER.

V. Nehra und M. Qureshi, Diamagnetische Suszeptibilität von schwerem Wasser. Da die von verschied. Autoren erhaltenen Werte für die spez. diamagnet. Suszeptibilität des schweren W. nicht übereinstimmen (s. HOARE, C. 1936. I. 4683), führen Vff. eine Neubest. nach der GOUYschen Meth. aus. Es wird gefunden $\chi^{29} = -0,638 \cdot 10^{-6}$, in guter Übereinstimmung mit CABRERA u. FAHLENBRACH (C. 1934. II. 2487), sowie TREW u. SPENCER (C. 1936. II. 1126. 1857), während der von HOARE erhaltene Wert etwa 1,5% höher liegt. (Current Sci. 5. 533. April 1937. Hyderabad, Osmania Univ., Dep. of Chem.) REITZ.

F. Vlès, Notizen über die physikalisch-chemischen Eigenschaften der Elektrolyte. II. Interpretation der Beziehungen zwischen elektrochemischen Konstanten, den Ultrarotspektren und Reaktionseigenschaften. (I. vgl. C. 1936. I. 1190.) Es konnte früher gezeigt werden, daß eine Beziehung zwischen den p_K -Werten von Elektrolyten u. Ultrarotbanden in der Form $\lambda \cdot p_K = \text{const}$ zu bestehen scheint. Um den Sinn dieser Beziehung zu verstehen, muß man untersuchen, ob die Gruppen, denen die betreffenden λ -Werte zuzuordnen sind, an dem durch den p_K -Wert charakterisierten Rk.-Mechanismus beteiligt sind. Am Beispiel einer Reihe von organ. Säuren u. Basen, von Oxydoredd. usw. (die in einer größeren Tabelle zusammengestellt sind), wird in 1. Näherung befriedigende Übereinstimmung gefunden. Unstimmigkeiten, die in einzelnen Fällen auftreten, werden diskutiert. Es wird versucht, die Meth. zur Aufklärung noch schlecht bekannter Rk.-Mechanismen, etwa bei Diastaserkk., zu verwenden. — Der isoelekt. Punkt von Ampholyten, der Einfl. stereochem. Bedingungen auf die Rk.-Fähigkeit u. der Einfl. von Nebenvalenzen werden im Zusammenhang mit dem Ultrarotspekt. diskutiert. (Arch. Physique biol. Chim.-Physique Corps organisés 13. 88—107. Jan./April. 1936.) REITZ.

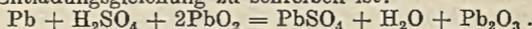
J. E. Coates und E. G. Taylor, Untersuchungen über Cyanwasserstoff. VIII. Die Leitfähigkeit von Elektrolyten in wasserfreiem Cyanwasserstoff. Einige ein-wertige Salze bei 18°. (VII. vgl. C. 1936. II. 65.) Die Leitfähigkeiten von LiCl, LiBr, LiJ, LiNO₃, LiClO₄, LiCNS, NaBr, NaJ, NaNO₃, NaClO₄, NaCNS, Na-Pikrat, KCl, KBr, KJ, KNO₃, KClO₄, KCNS, RbCl, CsCl u. Tetraäthylammonium-pikrat in wasserfreiem HCN werden in einem Konz.-Bereich von 0,001—0,002-n. bei 18° gemessen. Die Salze gehorchen im allg. der KOHLRAUSCHschen Regel, mit Ausnahme einiger Li-Salze. Als Grund hierfür wird unvollständige Dissoziation angenommen. Die Ergebnisse

zeigen gute Übereinstimmung mit Werten, die nach der DEBYE-HÜCKEL-ONSAGER-Gleichung errechnet wurden. — Die D. des Lösungsm. wird zu $d^{18}_4 = 0,6899_8$, die Viscosität zu 0,001986 CGS (Viscosität von W. = 0,01056 CGS) bestimmt. Für LiCl, LiNO₃ u. LiCNS wird die Dissoziationskonstante zu 0,11 bzw. 0,07 u. 0,04 berechnet. (J. chem. Soc. [London] 1936. 1245—56. Sept. Swansea, Univ. College.) WAGNER.

J. E. Coates und E. G. Taylor, *Untersuchungen über Cyanwasserstoff*. IX. Die Leitfähigkeit von Elektrolyten in wasserfreiem Cyanwasserstoff. Einige Ammonium- und Tetraalkylammoniumsalze bei 18°. (VIII. vgl. vorst. Ref.) Die Leitfähigkeit von Lsgg. der Chloride, Nitate, Perchlorate, Bromide u. Jodide des Ammoniums, Tetramethyl- u. Tetraäthylammoniums, ferner des Ammoniumrhodanids u. des Tetramethylammonium-pikrats in wasserfreiem HCN werden in Konz. von 0,0001—0,002-n. bei 18° gemessen. Mit der Theorie verglichen zeigen die Werte der Ammoniumverbb. gute Übereinstimmung, während die der Tetraalkylammoniumverbb. Abweichungen nach der negativen Seite aufweisen. (J. chem. Soc. [London] 1936. 1495—1500. Okt. Swansea, Univ. College.) WAGNER.

G. C. Ware, J. B. Spulnik und E. C. Gilbert, *Die Ionisationskonstante von Hydrazinhydrat*. Durch Messungen mit der Glaselektrode bestimmen Vf. in der Kette Hg, Hg₂Cl₂, KCl 0,1-n. | KCl gesätt. | zu untersuchende Lsg. | KCl 0,1-n., Hg₂Cl₂, Hg die H-Ionenaktivität in Lsgg., die bestimmte Mengen Hydrazinhydrat u. -ion enthalten, bei 15, 25 u. 35°. Daraus wird die Ionisationskonstante für das Hydrazinium als Säure bei 15, 25, 35° zu $K_A \cdot 10^9 = 5,75$ bzw. 10,2 u. 15,2, die des Hydrazinhydroxyds als Base zu $K_B \cdot 10^9 = 0,785$ bzw. 0,984 u. 1,37 berechnet. (J. Amer. chem. Soc. 58. 1605 bis 1606. Sept. 1936. Corvallis, Oregon State College.) WAGNER.

Kurt Arndt, *Der Entladungsvorgang beim Bleisammler*. Es wird einleitend über Verss. von RIESENFELD u. SASZ (vgl. C. 1933. I. 3339) über den Entladungsvorgang beim Bleisammler berichtet, nach denen die „Sulfattheorie“ von GLADSTONE u. TRIBE sowie von DOLEZALEK nicht mehr haltbar ist. Eigene Verss. des Vf. führen zu dem Schluß, daß die Entladungsgleichung zu schreiben ist:



An der positiven Platte entsteht dann nachträglich durch Umsetzung mit der Säure PbSO₄. Ebenso konnte nachgewiesen werden, daß bei der Entladung die Abnahme des Säuregeh. um 8,4% geringer war als der Entladungsgleichung entsprechen müßte. Daraus folgt, daß die Sulfatbildg. nachhinkt. (Elektrotechn. Z. 57. 1344—45. 19/11. 1936. Berlin, Techn. Hochschule, Inst. f. techn. Elektrochem.) GOTTFRIED.

C. J. V. Féry, *Der Prockenzinnakkumulator nach Féry-Carbone*. Der Vf. gibt einen Akkumulator an, dessen negative Elektrode aus einer Zinnspirale u. dessen positive Elektrode aus Bleidioxyd besteht. Die letztere ist in eine keram. M. eingebettet, welche mit Schwefelsäure gesätt. ist. Gasentw. findet nur während der Ladung statt, im Gebrauchszustand kann die Zelle daher fest verschlossen sein u. ist in jeder Lage gebrauchsfähig. Innere Elektrodenkurzschlüsse sind unmöglich; die Zelle hat einen geringen inneren Widerstand u. ist wesentlich leichter als der übliche Bleiakkumulator gleicher Kapazität. Die Spannung beträgt 1,9 V, sie sinkt während des Betriebes auf 1,7 Volt. Der angegebene Akkumulator ist im Handel erhältlich (LE CARBONE CO., Crenneville, Frankreich) (vgl. Franz. Patent 748 630). (Internat. Tin. Res. Development Council. Techn. Publ. Ser. C. Nr. 1. 3—4.) REUSSE.

Kyôji Kinoshita, *Über die positive Silberoxydelektrode des Alkaliakkumulators*. I. An einem Alkaliakkumulator mit Silber als positiver u. Eisen als negativer Elektrode in KOH wurden Lade- u. Entladekurven an der positiven Elektrode untersucht. Vf. stellte fest, daß die Entladekurve in zwei Stufen durchlaufen wird, die sich als die aufeinanderfolgenden Rkk.: $\text{Ag}_2\text{O}_2 \rightarrow \text{Ag}_2\text{O} \rightarrow 2\text{Ag}$ deuten lassen. Die chem. Analyse der geladenen positiven Silberlektrode stützt diese Deutung. Der Nutzwert des akt. Materials der positiven Silberlektrode liegt sehr viel höher als der bei der positiven Bleielektrode im Bleiakkumulator. (Bull. chem. Soc. Japan 12. 164—72. April 1937. Tokio, Imperial Invention Society Shimomoguro, Toyoda Research Labor. [Orig.: engl.]) ETZRODT.

S. Karpatschoff und O. Poltoratska, *Kathodische Polarisation als eine Funktion der Strömungsdichte in geschmolzenen Salzen*. Inhaltlich ident. mit der C. 1936. I. 3654 referierten Arbeit. (J. phys. Chem. 40. 763—68. Juni 1936. Jekaterinburg [Swerd-lowsk], Inst. of Phys. Chemistry, Scientific Res.) GOTTFRIED.

Yôichi Yamamoto, *Untersuchungen über die Passivität von Eisen und Stahl in salpetersaurer Lösung*. XIV. (XIII. vgl. C. 1937. I. 3452.) Ein Zusatz von Harnstoff

zu HNO_3 unterdrückt die Lsg. von Fe. Bei Konz. der HNO_3 über 40% wird die Lsg. von Fe durch Harnstoffzusatz infolge einer Zunahme des Ionisierungsgrades beschleunigt. Durch diesen Vorgang werden Passivitätserscheinungen des Fe in konz. HNO_3 -Lsgg. bei Anwesenheit von Harnstoff verhindert. Die Lsg. von Cu in HNO_3 -Lsgg. wird durch Harnstoffzusatz bis zu einer HNO_3 -Konz. von 50% unterdrückt, bei höheren Konz. dagegen beschleunigt. Diese Beschleunigung wird der Bldg. einer NH_4 -Cu-Verb. zugeschrieben. Durch Zusatz von AgNO_3 zu HNO_3 -Lsgg. wird die Lsg. des akt. Fe u. des Cu beschleunigt, gleichzeitig wächst die Passivierbarkeit des Fe. Die Erscheinungen der Passivität des Fe in konz. HNO_3 -Lsg. werden durch rein chem. Oxydationsprozesse bewirkt. (Sci. Pap. Inst. phys. chem. Res. 31. Nr. 677/82. Bull. Inst. phys. chem. Res. [Abstr.] 16. 8—10. Febr. 1937. [Nach engl. Ausz. ref.])

BARNICK.

Yōichi Yamamoto, *Untersuchung der Passivität von Eisen und Stahl in salpetersaurer Lösung*. XV. (XIV. vgl. vorst. Ref.) Der Einfl. des Wechselstromes auf die Lsg.-Geschwindigkeit des akt. Fe u. die Erhaltung der Passivität wird untersucht. (Sci. Pap. Inst. phys. chem. Res. 31. Nr. 683/90; Bull. Inst. phys. chem. Res. [Abstr.] 16. 19. März 1937. [Nach engl. Ausz. ref.])

BARNICK.

Yōichi Yamamoto, *Untersuchungen über die Passivität des Eisens und Stahles in salpetersaurer Lösung*. XVI. (XV. vgl. vorst. Ref.) Der Einfl. des Kathodenmaterials auf die Spannung, bei der die Fe-Anode während der HNO_3 -Elektrolyse passiv wird, wird untersucht. Al, Zn, Sn u. Pb als Kathode bewirken einen Spannungsanstieg. Weiterhin wird die Polarität verschied. Metallelektroden gegen Fe in HNO_3 -Lsg. bestimmt. Mg, Sn, Pb, Al u. Ni (in Lsg. mit mehr als 25% HNO_3) sind elektro-negativ, Ni (in Lsg. mit weniger als 25% HNO_3), Cu, Ag, Mo, W, Au, Pt u. C sind elektropositiv gegen Fe. Im allg. werden Passivitätserscheinungen selten bei kurzer Verb. des Fe mit elektronnegativen Metallen. Aber auch eine kurze Verb. mit Ni u. Cu unterdrückt das Auftreten von Passivitätserscheinungen. Es wird dagegen beschleunigt durch Verb. mit elektropositiven Elektroden wie Ag, W, Mo u. C. Der Einfl. anderer Metalle bleibt gering, wenn die Oberfläche beider Elektroden gleich ist. (Sci. Pap. Inst. phys. chem. Res. 31. Nr. 694/702; Bull. Inst. phys. chem. Res. [Abstr.] 16. 26—27. Mai 1937. [Nach engl. Ausz. ref.])

BARNICK.

Sydney G. Starling, *Electricity and magnetism for degree students*. London: Longmans. 1937. (630 S.) 12 s. 6 d.

A₃. Thermodynamik. Thermochemie.

Witold Jacyna, *Bemerkung über die mathematische Begründung der thermodynamischen Zustandsgleichung*. (Physic. Rev. [2] 51. 677. 15/4. 1937. Leningrad, Meteorolog. Inst.)

H. ERBE.

Tamotu Yamaoka, *Zur Deduktion des zweiten Hauptsatzes der Thermodynamik*. Vf. leitet den zweiten Wärmesatz in einfacherer u. allgemeinerer Weise ab, als dies durch PLANCK geschehen ist. Dies wird zum Teil dadurch erreicht, daß der Gebrauch eines Satzes über den PFAFFschen Differentialausdruck vermieden wird. (Proc. phys.-math. Soc. Japan [3] 19. 246—49. März 1937. Fukuoka. [Orig.: dtsh.]) HENNEBERG.

R. A. Robinson und **R. P. Bell**, *Das Partialmolvolumen von Wasser und Deuteriumoxyd in Dioxanlösungen*. Während im Falle von D_2 , LiD, C_6D_6 u. festem D_2O die Molvoll. kleiner sind als die der entsprechenden Verbb. mit leichtem Wasserstoff, da der mittlere Bindungsabstand eines D-Atoms infolge der kleineren Nullpunktenergie etwas kleiner ist als der eines H-Atoms in der entsprechenden Bindung, wurde das Molvol. von fl. D_2O um etwa 0,3% größer gefunden als das von fl. H_2O (INGOLD, RAISIN u. WILSON, C. 1936. II. 3405). Da dieser Effekt ebenso wie der höhere F. des schweren W. mit der besonderen pseudokrystallinen eisähnlichen Struktur des W. (vgl. BERNAL u. FOWLER, C. 1934. I. 3319) in Zusammenhang stehen muß, schien es interessant, die Molvoll. von H_2O u. D_2O in sehr verd. Dioxan (Diäthylendioxyd)-Lsg. zu vergleichen, wo diese Störungen ausgeschaltet sein sollten. In der Tat ergibt sich dort das Molvol. von D_2O um etwa 0,5% kleiner als das von H_2O . Auch die Absolutwerte der Molvoll. sind in verd. Lsg. kleiner als in der reinen Fl., ebenfalls in Übereinstimmung mit der Theorie. (Trans. Faraday Soc. 33. 650—52. Mai 1937. Oxford, Balliol College u. Trinity Coll., Physikal.-chem. Labor.)

REITZ.

Ernst Cohen und **H. L. Bredée**, *Der negative Ausdehnungskoeffizient des Jod-silbers*. Es wird festgestellt, daß der von JONES u. JELEN bestimmte Ausdehnungs-

koeff. des AgJ (vgl. C. 1936. I. 2908) nicht richtig ist, da sie bei ihren Messungen nicht reines α - AgJ , sondern ein Gemisch der α - u. β -Modifikation in Händen hatten. α - AgJ erhält man rein, wenn man gefälltes AgJ schm. u. hierauf auf Zimmertemp. abkühlt. Als richtig bis auf weiteres anzusehen ist der von FIZEAU an reinem α - AgJ gemessene Ausdehnungskoeff. von $-4,1 \times 10^{-6}$ (bei 40°). (Z. physik. Chem. Abt. A. 178. 184—86. Febr. 1937. Utrecht u. Breda, Van't Hoff-Labor. u. Labor. d. Hollandsche Kunstzijde Industrie, N. V.)
GOTTFRIED.

H. Fröhlich, *Die spezifische Wärme der Elektronen kleiner Metallteilchen bei tiefen Temperaturen*. Es ist bekannt, daß auf Grund der SOMMERFELD-BLOCHSchen Metalltheorie u. von Experimenten die spezif. Wärme der Elektronen in einem unendlich ausgedehnten Metall proportional zur absol. Temp. T läuft (vgl. C. 1937. I. 1893). Vf. untersucht theoret. das Verh. kleiner Metallteilchen (Lineardimension L) unter Zugrundelegung eines period. Potentialfeldes für die Elektronen. Für die spezif. Wärme ergeben sich bei genügend kleinem T oder L sehr viel kleinere Werte als im Grenzfall großer T u. L , wobei für die Verminderung der spezif. Wärme nur die Größe des Prod. $L^2 T$ maßgebend ist. Die Abweichungen müßten z. B. an sogenannten „geschützten“ Metallkoll. bei 5° K bereits zu beobachten sein. (Physica 4. 406—12. Mai 1937. Leiden, Univ., Inst. voor Theoret. Natuurkunde.)
HENNEBERG.

K. Fuchs, *Die elastischen Konstanten und spezifischen Wärmen der Alkalimetalle*. Eine frühere (C. 1936. I. 3090), fehlerhafte Berechnung der elast. Konstanten der Alkalimetalle wird berichtet; für die charakterist. Temp. Θ der DEBYE-Formel ergaben sich jetzt die Werte Li 354°, Na 143° u. K 77°. Die Ergebnisse werden mit neueren Messungen an Na verglichen. Es treten merkwürdige Abweichungen der berechneten u. gemessenen spezif. Wärmen der Alkalimetalle von DEBYES Formel auf. Dies wird auf die Vernachlässigung der Anisotropie u. Dispersion der elast. Wellen in der Theorie von DEBYE zurückgeführt; während sich diese beiden Einflüsse bei Cu u. Al weitgehend kompensieren, ist bei den Alkalimetallen die Anisotropie so stark, daß eine Kompensation nicht erfolgt. (Proc. Roy. Soc. [London]. Ser. A 157. 444—50. 2/11. 1936. Bristol, Univ., H. H. Wills Labor.)
ZEISE.

J. N. Pearce und M. L. McDowell, *Die Aktivitätskoeffizienten von Lithiumchlorid und Kaliumjodid in Äthylalkohol nach der Siedepunktmethode*. Es wurden die Aktivitätskoeff. von $LiCl$ u. KJ verschiedener Konz. in A. nach der Kp.-Meth. bestimmt. In Tabellen sind die erhaltenen Werte zusammengestellt. Die Werte sind sehr niedrig, wenn man annimmt, daß beide Salze bei allen Konz. vollständig ionisiert sind. Während die Aktivität des A. beinahe ident. für gleiche Konz. der zwei Salze ist, sind die Koeff. des KJ ein wenig höher als die des $LiCl$. (J. physik. Chem. 40. 845. Juni 1936. Iowa City, Univ. of Iowa, Physical Chem. Labor.)
GOTTFRIED.

Charles M. Mason und Grace L. Ernst, *Aktivitäts- und osmotische Koeffizienten wässriger Lanthanchloridlösungen*. Vf. bestimmen den Dampfdruck wss. $LaCl_3$ -Lsgg. unter Verwendung von KCl als Vgl.-Substanz u. berechnen daraus Aktivitäts- u. osmot. Koeff. der Lösungen. (J. Amer. chem. Soc. 58. 2032—33. 9/10. 1936. New Hampshire, Univ.)
H. ERBE.

F. A. F. Schmidt, *Ermittlung absoluter Entropiewerte aus statistischen Berechnungen und calorimetrischen Unterlagen und Anwendung auf technische Rechnungen*. (Vgl. C. 1935. I. 677.) Die absol. Entropiewerte werden für einige Gase einerseits aus calorimetr. Daten unter Zugrundelegung des NERNSTSchen Wärmesatzes, andererseits auf statist. Wege aus spektroskop. Daten ermittelt. Die Ergebnisse werden in graph. Darst. mitgeteilt für O_2 , NO , H_2 , N_2 , H_2O , CO_2 , CO , NH_3 u. CH_4 . Im allg. zeigen die auf verschied. Wege gewonnenen Werte befriedigende Übereinstimmung, auch die mit diesen Werten berechneten Gleichgewichtskonstanten für einige Gasrkk. stehen mit experimentellen Unters. in Einklang. In einer Tabelle werden mittlere Mol.-Wärmen (kcal/°K·Mol) u. Funktionentafeln zur Berechnung von Gleichgewichtskonstanten für die obengenannten Gase bis zu 3000° absol. Temp. dargestellt. Die Ergebnisse werden am bequemsten bei Benutzung von J, S -Schaubildern angewandt unter Benutzung der Gleichung (für absol. Temp.):

$$J_T \text{ Diss. Gas} = \sum (1 - \alpha T) J''_T + \sum \alpha T J'_T + \sum \alpha T W_0 \cdot \circ K$$

wobei J = Wärmehalt $[c_p]_T^0 T$, α = Dissoziationsgrad, T = Temp. °K, J' = bezogen auf dissoziierten Zustand, J'' = bezogen auf nichtdissoziierten Zustand, W_p = Wärmetönung bei konstantem Druck. Vf. weist bes. auf die Fehler hin, die durch Nichtberücksichtigung der Dissoziation bei techn. Berechnungen (Zündermotor,

Raketenstoß) entstehen können. (Forsch. Gebiet Ingenieurwes. Ausg. A 8. 91—99. März/April 1937. Berlin.) R. K. MÜLLER.

M. Paul, *Über die Abhängigkeit der Entropievermehrung quasiadiabatischer Arbeitsprozesse von der Temperatur und von der Dehnungsgeschwindigkeit*. Bei der makroskop. Betrachtung der Gasgesetze sind, wie Vf. kurz ausführt, quasistat. u. dynam. Behandlung völlig gleichwertig. Anders liegt der Fall bei der Behandlung der Gasprozesse vom Standpunkt der kinet. Theorie der Wärme aus; sie führt nämlich zu dem Ergebnis, daß Arbeitsprozesse von endlicher Ablaufzeit infolge des mol. Aufbaues der Materie auch bei fehlender Reibung notwendig irreversibel sein müssen. Vf. untersucht „quasiadiabat.“ Gasprozesse, d. h. solche, die ohne Wärmeaustausch u. in endlicher Zeit ablaufen u. berechnet für den Fall eines einatomigen Gases die auftretende Entropievermehrung. Es zeigt sich, daß die bei reibungslosem Verlauf auftretenden Arbeitsverluste (bzw. Mehraufwendungen an Arbeit), deren Größe von der Dehnungs- (der Kompressions-) Geschwindigkeit u. der Temp. abhängt, recht beträchtlich sein können. Die Anwendung auf mehratomige Gase wird angedeutet. (Ann. Physik [5] 29. 179—88. Mai 1937. Berlin, Univ., Meteorolog. Inst.) HENNEBERG.

A₁. Grenzschnittforschung. Kolloidchemie.

Marte Magnani, *Darstellung beständiger Lösungen von kolloidalem Silber mit einem von Wechselstrom gespeisten elektrischen Lichtbogen*. Der beschriebene App. zur Darst. von koll. Ag-Lsg. besteht im wesentlichen aus zwei übereinander angeordneten Elektroden, von denen die obere rotiert, um den Strom mit bestimmter Frequenz zu unterbrechen u. eine regelmäßige Abnutzung der Elektroden zu sichern. Die Elektroden bilden einen Lichtbogen innerhalb verd. Na-Gallatlösung. Durch ein mit der unteren Elektrode verbundenes Gegengewicht, an dem eine in Hg (Stromzuführung) tauchende Nadel hängt, wird der Elektrodenabstand konstant gehalten. Das beständige Ag-Koll. in höchster Konz. u. mit feinsten Teilchen wird bei Verwendung von 1⁰/₁₀₀ig. Na-Gallatlsg. ($p_H = 6,8$) erhalten, die durch Verdünnung aus 5⁰/₁₀ig. Lsg. (NaOH-Lsg. neutralisiert mit Gallussäure) gewonnen wird. Die koll. Ag-Lsg. ist bordeauxrot, bei höheren Konz. mit blauen, metall. Reflexen; sie kann ohne Veränderung auf 90° erhitzt werden; beim Stehenlassen wird erst nach 30—40 Tagen ein geringfügiger schwärzlicher Nd. beobachtet. (Chim. e Ind. [Milano] 19. 5—6. 1937. Reggio Emilia.) R. K. MÜLLER.

G. W. Larin, *Über den Einfluß der absorbierten Basen auf die Strukturbildung von Tonsuspensionen*. (Vorl. Mitt.) An Proben des Gluchowkaolintones, die mit Na, Ca u. Mg-Ionen beladen wurden, werden die thixotropen Umwandlungen der Tongele. Viscosimetrie bei verschied. Drucken, Filtrationsanalyse nach OSTWALD u. die Mikroaggregatanalyse (VAGLER-Modifikation) durchgeführt. Der natürliche, nicht dialysierte Ton zeigt bei Konz. von 15—20% die thixotropen Eigg.; mit dem steigenden Geh. an adsorbiertem Na steigt die Intensität der Gel-Bldg. bis zu einem Maximum (45,4 Milliäquivalent Na), um bei weiterem Anstieg der Na-Konz. wieder abzufallen; für einzelne Proben steigt die Geschwindigkeit des Festwerdens mit dem Alter des Gels u. der Konz. des Gels. Die Einführung von Ca u. Mg neben Na führt ebenfalls zu thixotropen Gelen. Die Ggw. von Na führt zur Ausbildg. eines Strukturzweiges mit dem Maximum der Strukturbildg. bei derselben Konz. des adsorbierten Na (45,4 Milliäquivalente). Die mit Na gesätt. Tone filtrieren nicht; die Filtrationseigg. des natürlichen u. mit Mg gesätt. Tones steigen mit dem Geh. an adsorbiertem Mg. Die Ggw. von adsorbiertem Na erhöht die Menge von kleinen Aggregaten (unter 0,001 mm) u. erniedrigt die Menge der großen Aggregate (0,25—0,05 mm). Mg- u. Ca-Tone zeigen einen erhöhten Geh. der größeren Aggregate. (J. physik. Chem. [russ.: Shurnal fisitscheskoi Chimii] 8. 790. Nov. 1936. Leningrad, WIÜAA.) v. FÜNER.

H. Erbring, *Über Spinnbarkeit von Flüssigkeiten*. (Vgl. C. 1937. I. 551.) (Kolloid-Z. 77. 213—19. Nov. 1936. Leipzig.) SIEHR.

H. Erbring, *Zur Kenntnis der Spinnbarkeit lyophiler, kolloider Lösungen, sowie der mechanischen Eigenschaften der aus diesen hergestellten festen Fäden*. II. (I. vgl. C. 1937. I. 551.) Vf. mißt die Spinnbarkeit von Lsgg. von Celluloseacetat in Aceton-A.-Gemischen variierender Konzentrationen. Die aus diesen Lsgg. gesponnene Fadlänge sinkt mit steigender A.-Konz., durchläuft jedoch im Gebiet unmittelbar vor der „Koagulationsentmischung“ ein Maximum. Die Viscosität der Lsgg. zeigt bei etwa 15 Gewichts-% ein Minimum; bei dieser Konz. sind auch die gezogenen Fäden am kürzesten. Viscosität u. Spinnbarkeit verlaufen also nur innerhalb eines begrenzten

Konz.-Gebietes symbat. Die aus den einzelnen Fl.-Systemen gezogenen Fäden werden koaguliert, indem soviel Lösungsm. verdampft wird, daß die Fadenform stabilisiert wird. Die mechan. Eig. dieser Fäden, wie Reißfestigkeit u. Bruchdehnung, werden gemessen. Mit Einführung von A. in das Lsg.-Gemisch sinken die Werte für die Reißfestigkeit. Dieses unterschiedliche Verh. läßt sich durch die Annahme eines verschiedenartigen Aufbaues des micellaren Gefüges der Fäden erklären. (Kolloid-Z. 77. 32—36. Okt. 1936. Leipzig.)

SIEHR.

Ruth Sugden, *Periodische Strukturen*. Kurze, histor. Darst. der Theorien über die period. Füllungen (LIESEGANGSche Ringe). (Austral. chem. Inst. J. Proc. 4. 140—48. April 1937. Melbourne, Univ., Chem. Department.)

THILO.

B. Derjaguin, *Aktionsbereich von Oberflächenkräften*. Vf. macht darauf aufmerksam, daß zwischen den von ihm gefundenen Werten über die Dicke von W.-Filmen, die große Härte besitzen u. den Werten von BOWDEN u. BASTOW (C. 1936. I. 3656) keine Verschiedenheit besteht. (Nature [London] 138. 330—31. 1936. Moskau, Inst. of Colloid- and Electro-Chemistry, Labor of Thin Films.)

GOTTFRIED.

T. F. Ford, *Oberflächenausbreitung und Oberflächenlösung von positiv adsorbierten Substanzen*. Es wurden Vers. angestellt über die Filmbldg. verschied. Substanzen beim Auftragen auf eine mit Talk bestäubte W.-Fläche. Ganz allg. wurde gefunden, daß alle die leichtlös. Substanzen, die die Oberflächenspannung des W. erniedrigen, sich in Form von Filmen auf der Oberfläche ausbreiten u. daß diese Ausbreitung ein Zwischenschritt in dem Löslichkeitsprozeß ist. Beobachtet wurde die Filmbldg. mit Hydrocinnamensäure, Phenol, Caprylsäure, Campher, Essigsäure, Gelatine, Anilin, HCl, A., Abietinsäure, Benzamid, Ammoniak, Äthylacetat, Kaliumlaureat, Benzoesäure, Na-Silicat, Aceton, Triäthanolamin u. Hydrochinon. (J. physic. Chem. 40. 835—36. Juni 1936. Stanford, Univ., Dep. of Chem.)

GOTTFRIED.

A. L. Roberts und **J. C. Carruthers**, *Über die U-Rohrmethode zur Messung der Elektrophorese*. Mittels der U-Rohrmeth. wurde bestimmt die elektroosmot. Beweglichkeit von *Na-Citratlsgg.* gegen Quarz u. von *W.* gegen verschied. Glassorten sowie die elektrophoret. Beweglichkeit von *Gelatine* in $\frac{1}{150}$ -n. Na-Acetatlösung. Vgl. der erhaltenen Werte mit denen, die erhalten wurden mittels der mkr. Methoden, ergab gute Übereinstimmung. (J. physic. Chem. 40. 703—08. Juni 1936. Liverpool, Univ., Departm. of Phys. Chemistry.)

GOTTFRIED.

A. M. Buswell und **T. E. Larson**, *Optische Schwierigkeiten mit der zylindrischen Kataphoresezelle*. (J. physic. Chem. 40. 833—34. Juni 1936. Urbana, Univ. of Illinois, Department of Chemistry.)

GOTTFRIED.

Fritz Ender, *Zur Individualität des osmotischen Verhaltens der Alkalicarbonat*. Vf. verbessert die früher angewandte (vgl. KARAGUNIS, C. 1931. I. 1254) kryoskop. Methodik durch Ersatz der interferometr. Konz.-Best. durch Messungen mittels einer im Original ausführlich beschriebenen Leitfähigkeitsapparatur. Die Thermosäule wird hinsichtlich Empfindlichkeit u. Stabilität vervollkommenet. Ebenso wird die Schaltung zur Kompensation der Thermokraft verbessert. Dadurch gelingt es Vf., die Messungen mit einer Genauigkeit von $\pm 0,1\%$ bis etwa $0,001$ -n. auszudehnen. — Ein Vgl. der gemessenen Gefrierpunktniedrigung wss. K_2CO_3 - u. Na_2CO_3 -Lsgg. zeigt, daß das Carbonation sich im ganzen untersuchten Bereich (Molarität zwischen $3,37$ u. $0,0036$) dem OH' u. F' analog verhält. Die Messungen bestätigen den von FAJANS u. HOLSTAMM (Naturwiss. 11 [1923]. 169) aufgezeigten Parallelismus in der Abstufung einerseits des osmot. Koeff., andererseits der Löslichkeit, Lsg.-Wärme u. Neigung zur Hydratbildung. (Z. Elektrochem. angew. physik. Chem. 43. 234—38. April 1937.)

H. ERBE.

A. A. Akopjan, *Über die Gesetze des adsorptiven Austausches*. Inhaltlich ident. mit der C. 1934. II. 2967 referierten Arbeit. (Arb. VI. allruss. Mendelejew-Kongr. theoret. angew. Chem. 1932 [russ.: Trudy VI. wssessojnogo Mendelejewskogo Sjesda po teoretitscheskoi i prikladnoi Chimii] 2. Teil 1. 234—37. 1935.)

GERASSIMOFF.

W. K. Nisowkin, *Dynamik der chemischen Adsorption*. Ausgehend von der Formel für Diffusionsgeschwindigkeit: $-dc/dt = D \cdot S \cdot C/\delta$ wird ein Weg gezeigt, die Adsorptiongeschwindigkeit für solche Fälle zu berechnen, wo die Geschwindigkeit der chem. Rk. sehr viel größer ist als die Diffusionsgeschwindigkeit. Dabei müssen in die obige Formel die Oberfläche u. die Diffusionsschicht des Sorbenten, bzw. seine Konz. als Veränderliche eingesetzt werden. Es werden Berechnungen für den Fall der Adsorption von J'-Ionen durch AgCl, sowie für die Filtration von J'-Ionen durch AgCl-Filter durchgeführt, die mit experimentellen Daten gut übereinstimmen. (Arb.

VI. allruss. Mendelejew-Kongr. theoret. angew. Chem. 1932 [russ.: Trudy VI. wssessojusnogo Mendelejewskogo Ssjesda po teoretitscheskoi i prikladnoi Chimii] 2. Teil 1. 218—32. 1935.)
GERASSIMOFF.

Je. W. Alexejewski, *Adsorption von Quecksilberdämpfen durch einige Adsorbenten und Katalysatoren*. Inhaltlich ident. mit einem Teil der C. 1934. I. 1790 referierten Arbeit. (Arb. VI. allruss. Mendelejew-Kongr. theoret. angew. Chem. 1932 [russ.: Trudy VI. wssessojusnogo Mendelejewskogo Ssjesda po teoretitscheskoi i prikladnoi Chimii] 2. Teil 1. 245—49. 1935.)
GERASSIMOFF.

B. Anorganische Chemie.

E. Moles und P. Villan, *Das J_2O_5 und seine Hydrate*. III. (II. vgl. C. 1934. I. 677.) Ohne Ggw. von Keimen von $3 J_2O_5 \cdot H_2O$ erhält man bei Oxydation von heißem J_2 mit HNO_3 (30,8—58,9⁰/₁₀ig) stets $J_2O_5 \cdot H_2O$, also die gewöhnliche Jodsäure, mit Keimen dagegen $3 J_2O_5 \cdot H_2O$ auch bei Anwendung geringer Säuremengen. J_2O_5 kann aus den Hydraten nur nach dem früher (C. 1932. I. 2300) beschriebenen Verf. erhalten werden. Ein nach BAHL u. PARTINGTON (C. 1936. I. 1828) dargestelltes Oxydationsprod. des J_2 ist im Gegensatz zu J_2O_5 in W. schwer lösl., es enthält auch in trockenem Zustand HNO_3 , seine Lsg. ist gelblich bis braun gefärbt, anscheinend durch freies J_2 aus J_2O_5 , daneben findet sich HJO_3 , es handelt sich offenbar um ein Gemisch. In Dampfphase bildet sich (im umgekehrten U-Rohr), zuerst in dem J_2 enthaltenden Schenkel, HJO_3 . Auch in Flaschen mit dichtem Glasstopfen adsorbiert J_2O_5 langsam etwas Feuchtigkeit, die aber beim Erhitzen auf 210—220° wieder völlig abgegeben wird. Für die D. werden höhere Werte als in der Literatur angegeben bei 18° bestimmt: HJO_3 4,663, $3 J_2O_5 \cdot H_2O$ 5,054, J_2O_5 5,278; die entsprechenden Mol.-Voll. sind: HJO_3 37,74, $3 J_2O_5 \cdot H_2O$ 201,73, J_2O_5 63,25; die hiernach berechneten Mol.-Voll. des W. entsprechen der Theorie. (An. Soc. españ. Física Quím. 34. 787—801. Juli/Aug. 1936. Madrid, Nat.-Inst. f. Physik u. Chemie.)
R. K. MÜLLER.

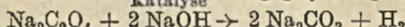
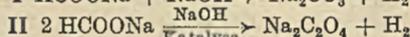
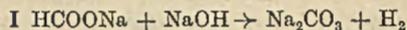
Antonio Giacalone und Renato Indovina, *Über das Verhalten des Jods gegenüber einigen Metalloxyden*. I. Jod und Magnesiumoxyd in wässrigem Medium. Vff. untersuchen die Erscheinungen, die beim Zusammenbringen von jeweils $1/10$ -n. Lsgg. von $MgSO_4$, $NaOH$ u. J_2 (in KJ-Lsg.) in verschied. Mengenverhältnissen u. verschiebt. Reihenfolge auftreten. Der schon früher von anderer Seite beobachtete flockige braune Nd. zeigt wechselndes Verhältnis J/Mg (zwischen 1:1,6 u. 1:14,3); es handelt sich nicht um ein Prod. definierter Zus., sondern um ein Adsorptionsprod. von J an $Mg(OH)_2$, neben dessen Bldg. eine Rk. zwischen J_2 u. OH' stattfindet. Ähnliche Ergebnisse werden bei Verwendung von MgO u. J_2 in W. erhalten, wobei das unter verschied. Mischungsbedingungen gebildete rote Prod. ebenfalls wechselndes Verhältnis J/Mg zeigt. Weitere Vers. ergeben, daß eine Lsg. von $Mg(OH)_2$ ebenso wie Alkalilauge J_2 -Lsg. entfärbt, allerdings erheblich langsamer, u. daß in der so entfärbten Lsg. das Hypojodit des Mg vorliegt. Wird die Dissoziation des $Mg(OH)_2$ durch Alkalizusatz herabgesetzt, dann tritt die oben beschriebene Farbrk. ein, die demnach entweder dem $Mg(OH)_2$ -Sol oder dem Nd. eigentümlich ist. (Ann. Chim. applicata 26. 489—94. Nov. 1936.)
R. K. MÜLLER.

Antonio Giacalone und Renato Indovina, *Über das Verhalten des Jods gegenüber einigen Metalloxyden*. II. Jod und Magnesium- und Calciumoxyd in nichtwässrigen Lösungsmitteln und in trockenem Zustand. (I. vgl. vorst. Ref.) Das Verh. von MgO u. CaO gegenüber J_2 in Chf_3 , CCl_4 u. Bzl. wird bei verschied. J_2 -Konz. untersucht. Beide Oxyde adsorbieren J_2 unter gleichzeitiger teilweiser Rk., die zur Bldg. von Jodid u. Jodat (vermutlich über das Hypojodit) führt, wie sich durch Waschen der behandelten Oxyde mit Aceton feststellen läßt. Bei inniger Mischung der Oxyde in trockenem Zustand mit J_2 werden sowohl bei gewöhnlicher Temp. als auch beim Erhitzen im Schiefbrohr mehr oder weniger rot gefärbte Pulver erhalten, in denen sich Jodid u. Jodat nachweisen läßt. (Ann. Chim. applicata 26. 494—99. Nov. 1936. Palermo, Univ., Inst. f. allg. Chemie.)
R. K. MÜLLER.

C. del Fresno und L. Valdés, *Potentiometrische Untersuchung der Reaktion zwischen Halogenlösungen und Natriumthiosulfat*. Bei der potentiometr. Titration von Cl_2 - u. Br_2 -W. mit $Na_2S_2O_3$ -Lsg. entspricht der ziemlich scharfe Potentialsprung der Gleichung: $Na_2S_2O_3 + 4 Cl_2(Br_2) + 5 H_2O = 2 NaHSO_4 + 8 HCl(HBr)$, jedoch ist der Reagensverbrauch stets etwas (ca. 8⁰/₁₀) zu niedrig infolge der Halogenverluste durch

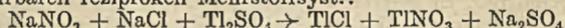
Verflüchtigung. Aus diesem Grunde eignet sich die Meth. nicht zur Best. freier Halogene. (An. Soc. españa. Física Quím. 34. 813—17. Juli/Aug. 1936. Oviedo, Univ., Labor. f. phys.-chem. Anal.) R. K. MÜLLER.

A. A. Balandin und L. Ch. Freidlin, *Die Reaktion von Natriumformiat mit Natriumhydroxyd*. Die Rk. zwischen Natriumformiat u. NaOH verläuft bei 210° langsam, bei 250° schnell. Unterhalb 270° bildet sich nur Na₂CO₃ u. H₂, oberhalb dieser Temp. entsteht auch Oxalat, wenn NaOH in weniger als äquivalenter Menge genommen wird. Mit steigender Temp. steigt die Menge des Oxalates. Natriumoxalat reagiert mit NaOH ebenfalls unter Bldg. von Na₂CO₃ u. H₂, bei 260° langsam, bei 309° unmeßbar schnell. Aus Daten für Rk.-Kinetik wird gefolgert, daß Rk. nach folgenden Gleichungen gleichzeitig verläuft:



(Chem. J. Ser. A. J. allg. Chem. [russ.: Chimitscheski Shurnal. Sser. A. Shurnal obschtschei Chimii] 6 (68). 868—72. 1936. UdSSR, Akad. d. Wiss., Inst. f. organ. Chem.) GER.

N. P. Lushnaja, *Doppelte Umsetzung in Abwesenheit eines Lösungsmittels*. Unters. des nichtumkehrbaren reziproken Mehrstoffsystem:



(Arb. VI. allruss. Mendelejew-Kongr. theoret. angew. Chem. 1932 [russ.: Trudy VI. wssessojusnogo Mendelejewskogo Ssjesda po teoretitscheskoi i prikladnoi Chimii] 2. Teil 1. 633—34. 1935.) GERASSIMOFF.

Adolfo Ferrari und Cesarina Colla, *Die Systeme TiNO₂-H₂O und TiH₂PO₂-H₂O*. (Vgl. C. 1937. I. 2569.) Im Syst. TiNO₂-H₂O wird ein Eutektikum mit 99⁰/₁₀ H₂O, F. —7°, gefunden. Der F. des reinen TiNO₂ wird zu 182° bestimmt. — Auch im Syst. TiH₂PO₂-H₂O wird nur ein Eutektikum mit 86,5⁰/₁₀ H₂O, F. —25°, festgestellt. Gegenüber einer älteren Angabe wird der F. des reinen TiH₂PO₂ zu 110° (statt 150°) berichtigt. (Gazz. chim. ital. 67. 88—94. Febr. 1937. Mailand, Univ., Inst. f. allg. u. physikal. Chemie.) R. K. MÜLLER.

E. Moles und J. González de Barcia, *Die Hydrate des Aluminiumperchlorats*. Von den in der Literatur beschriebenen Hydraten des Al(ClO₄)₃ werden diejenigen mit 15, 9 u. 6 Moll. W. dargestellt, das mit 12 Moll. W. wird nicht bestätigt, eines mit 3 Moll. W. neu gefunden; auch das Anhydrid wird dargestellt, letztere beiden durch Zers. der höheren Hydrate im Vakuum über P₂O₅. Ein Vers., das Trihydrat unmittelbar mit sd. konz. HClO₄ in kristallinem Zustand darzustellen, war ohne Erfolg. Für den F. werden folgende Werte experimentell bestimmt: 15-Hydrat Al(ClO₄·H₂O)₃·12 H₂O 76,2°, 9-Hydrat Al(ClO₄·H₂O)₃·6 H₂O 85,3°, 6-Hydrat Al(ClO₄·H₂O)₃·3 H₂O 120,8°. Das Trihydrat ist kein echtes Hydrat, da alles W. an das Anion gebunden ist nach der Formel Al(ClO₄·H₂O)₃; es zers. sich bei dem Vers. es zu schmelzen. — Die Darst. der Hydrate wird im Original eingehender beschrieben. (An. Soc. españa. Física Quím. 34. 802—12. Juli/Aug. 1936. Madrid, Nat.-Inst. f. Physik u. Chemie.) R. K. MÜLLER.

W. Biber, A. Wnukowa und N. Konschin, *Darstellung und Eigenschaften von Aluminiumjodat-Zwölphydrat*. Durch Einw. von Jodsäure auf frisch gefälltes Al(OH)₃ entsteht Aluminiumjodat mit 12 Moll. Krystallwasser. Das Hydrat ist nicht hygroskop. u. verwittert nicht, auch beim Trocknen über H₂SO₄. Bei 100° schm. es u. verliert 7 H₂O unter Bldg. von Al(JO₄)₃·5 H₂O. Das Al(JO₄)₃·12 H₂O ist mäßig lösl.; die Löslichkeit steigt mit der Temp. stark an. DD. von wss. Lsgg. wurden bestimmt. Krystallform: reguläre Oktaeder (1:1:1). (Chem. J. Ser. A. J. allg. Chem. [russ.: Chimitscheski Shurnal. Sser. A. Shurnal obschtschei Chimii] 6 (68). 873—79. 1936. Odessa, Staatl. Univ., Labor. f. anorg. Chemie.) GERASSIMOFF.

B. Petrow und B. Ormont, *Über die höheren Sauerstoffverbindungen des Eisens*. I. Die von GORALEWITSCH (J. Russ. Phys.-Chem. Ges. 58 [1926]. 1129) beschriebene Meth. der Herst. von Salzen der Peraisensäure (Me₂FeO₅) durch Zusammenschmelzen von KOH mit Fe₂O₃ u. KClO₃ wurden in ausführlicher Vers.-Reihe nachgeprüft. Die Ggw. von Salzen der Peraisensäure in Schmelzen, die auf der Oberfläche einen grünen Überzug aufweisen, konnte jedoch in Übereinstimmung mit SCHOLDER (C. 1936. I. 4694) nicht nachgewiesen werden; die gelbgrünen Lsgg. enthalten nur Spuren Fe; der für sich genommene satgrüne Überzug, der auf der Oberfläche der Schmelze entsteht, verdankt seine Farbe der Ggw. von K₂MnO₄, da seine Lsg. deutliche Rk. auf Mn ergibt.

(J. physik. Chem. [russ.: Shurnal fisitscheskoi Chimii] 8. 665—76. Nov. 1936. Moskau, Physikal.-Chem. KARPOV-Inst.) V. FÜNER.

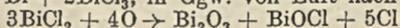
L. Berg, *Die Löslichkeitsisotherme bei 25° des reziproken Systems FeSO₄-NaCl*. Die Löslichkeitsisotherme des Syst. FeSO₄-NaCl bei 25° weist auf große Ähnlichkeit dieses Syst. mit dem Syst.: MgSO₄-NaCl hin. Es wurde die Bldg. von *Eisen-Astrachanit* festgestellt, der in opt. u. kristallograph. Beziehung dem *Magnesiumastrachanit* ähnelt, sich jedoch leichter als dieser bildet. Die Bldg. erfolgt nicht augenblicklich; ein metastabiles Gleichgewichtsgebiet existiert nicht. — Darst. von Fe⁺⁺⁺-freiem FeCl₂ · 4 H₂O wird angegeben. (Arb. VI. allruss. Mendelejew-Kongr. theoret. angew. Chem. 1932 [russ.: Trudy VI. wssesojusnogo Mendelejewskogo Sjesda po teoretitscheskoi i prikladnoi Chimii] 2. Teil 1. 619—20. 1935.) GERASSIMOFF.

W. Hieber und H. Schulten, *Über Metallcarbonyle*. XXIV. *Bildungsweise und Metallsalzreaktionen des Kobaltcarbonylwasserstoffes*. (23. vgl. C. 1935. I. 3649.) Kobaltcarbonylwasserstoff HCo(CO)₄ bildet sich 1. in ähnlicher Weise wie Eisencarbonylwasserstoff (vgl. W. HIEBER, F. MÜHLBAUER, E. A. EHMANN, C. 1932. II. 1150) bei der Säurerk. substituierter kohlenoxydärmerer Kobaltcarbonyle als sehr flüchtige Verb., 2. im wss. Medium bei Einw. starker Laugen (Alkali- oder Barytlaugen) auf Kobaltcarbonyl [3 Co(CO)₄dimer. + 2 OH' = 2 HCo(CO)₄ + Co(CO)₄polymer. + CO₂']. (Vgl. auch W. HIEBER, F. LEUTERT, H. VETTER, C. 1932. I. 2151. 1933. II. 1167), 3. beim Schütteln des Kobalttetracarbonyls mit konz. wss. NH₃. Wesentlich bei jeder der angegebenen Bldg.-Weisen ist sorgfältiger Ausschluß von Luft entweder durch Arbeiten im Hochvakuum oder in N₂-Atmosphäre. Nach 3. verläuft die Bldg. im Sinne einer Valenzdisproportionierung, wobei sich gar kein oder nur wenig tetrameres Tricarbonyl bildet: 3 Co(CO)₄dimer. + 2 H₂O = 2 HCo(CO)₄ + Co(OH)₂ + 4 CO. — Die quantitative Zus. des Kobaltcarbonylwasserstoffes im alkal. Medium kann, nach Entfernung des Nd., wie beim Fe-Carbonylwasserstoff durch Ermittlung des Red.-Wertes mit Perhydrol oder des Wasserstoffgeh. durch Titration mit Methylenblau bestimmt werden (C. 1932. I. 2151). Die so entstandene Lsg. von Kobaltcarbonylwasserstoff ist nur sehr verd., mit Schwermetallsalzen entstehen gemischte Carbonyle mit mehreren Metallatomen im Mol., die zur Charakterisierung des HCo(CO)₄ dienen können. — Salze des HCo(CO)₄. 1. *Dikobaltcarbonylquecksilber* [(CO)₄Co]₂Hg; entsteht gut kryst. aus einer ammoniakal. Lsg. (a) von HCo(CO)₄ (dargestellt durch 36-std. Schütteln von 1,5 g Kobaltcarbonyl mit 175 ccm konz. NH₃) mit einer Lsg. von HgCl₂. Der sofort ausfallende hellgelbe Nd. wird zur Reinigung abgesaugt, mit H₂O, eiskalter verd. HCl u. wieder mit W. gewaschen. Die reine Verb. bildet orangefarbene Nadeln, die aus Aceton umkryst. werden können; unlösl. in H₂O u. verd. nichtoxydierenden Säuren, leicht lösl. in Ä., Aceton, A., Bzl. u. a.; nach kurzer Zeit Selbstzers. unter Graufärbung. — 2. Eine *Ag-Verb. der Zus. [(CO)₄Co]Ag · 1/2 CO · 1/2 H₂O* entsteht aus (a) mit einer Lsg. AgNO₃ in konz. NH₃. Sofort absaugen. Nd. mit W. u. verd. H₂SO₄ waschen. Zur Reinigung in Aceton lösen u. mit W. umfällen. Das reine Ag-Salz ist rein gelb. Hellgelbe Nadeln, unlösl. in W. u. verd. Säuren, leicht lösl. in Aceton, A., Ä., außerordentlich selbstzersetzend. — 3. Zu einer HCo(CO)₄-Lsg. (1 g Kobaltcarbonyl, 125 ccm NH₃ konz.) wird eine Lsg. von CoCl₂ · 3 H₂O u. Ammonacetat in konz. NH₃ gegeben. Nach längerem Stehen bei 0° außerordentlich wasserlösl., sehr zers., orangefarbene Krystalle von [(CO)₄Co]₂Co(NH₃)₆. — Auch bei längerem Köhlen einer Rk.-Mischung aus [Co(CO)₄]₂ u. konz. NH₃ entsteht das kristalline Co-Hexamminkobalttetracarbonyl. — Ebenso bildet es sich beim langsamen Leiten von NH₃-Gas bei 40° über das reine Tetracarbonyl. — 4. Zu einer nach 3. dargestellten Lsg. des HCo(CO)₄ wird Hexamminnickelchloridlg. in konz. NH₃ gegeben; mit Eis gekühlt scheiden sich hellblaue, sechseckige Krystalle der wahrscheinlichen Zus. [(CO)₄Co]₂[Ni(NH₃)₆] ab. Sehr leicht lösl. in W. u. außerordentlich zersetzlich. — 5. HCo(CO)₄-Lsg. (aus 1,25 ccm Kobaltcarbonyl, 150 ccm konz. NH₃) werden mit CoCl₂ · 6 H₂O u. o-Phenanthrolin in W. versetzt. Es fällt [(CO)₄Co]₂[Co(Phenanthrolin)₂] in gelbbraunen Flocken aus; in Aceton gelöst, mit W. umgefällt, zeigt die Verb. unterm Mikroskop gelbbraune Stäbchenkrystalle. Unlösl. in W. u. Bzl., lösl. in Aceton, A., Ä., trocken verhältnismäßig beständig. — 6. Die analoge Ni-Verb. [(CO)₄Co]₂[Ni(Phenanthrolin)₂] bildet sich in entsprechender Weise als orangefarbener flockiger Niederschlag. Nach Umkrystallisation unterm Mikroskop Stäbchen. Löslichkeit u. Zersetzlichkeit wie 5. — 7. Wird die nach 2. dargestellte Ag-Verb. in wenig Aceton gelöst, abfiltriert u. das Filtrat mit einer Lsg. von α,α'-Dipyridyl in A. versetzt, so fallen sofort leuchtend gelbe Krystalle der Zus. [(CO)₄Co]Ag · α,α'-Dipyridyl aus, die in W. u. A. vollkommen unlösl., in Aceton u. Ä.

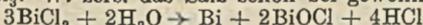
lösl. sind. — Die Darst. sämtlicher Metallsalze muß, wie die des $\text{HCo}(\text{CO})_4$, unter sorgfältigem Ausschluß von O_2 vor sich gehen. (Z. anorg. allg. Chem. **232**, 17—28. 16/4. 1937. München, Techn. Hochsch., Anorgan.-chem. Labor.) E. HOFFMANN.

W. Hieber und H. Schulten, *Über Metallcarbonyle*. XXV. *Darstellung und Eigenschaften des freien Kobaltcarbonylwasserstoffs*. (XXIV. vgl. vorst. Ref.) 1. *Darst. des freien Kobaltcarbonylwasserstoffs*: 3—5 g reines Kobaltcarbonyl werden 36 Stdn. mit 150—175 cm gesätt., ca. 0,4-n. Barytlauge geschüttelt, vom abgeschiedenen BaCO_3 abfiltriert. Das Filtrat läßt man portionsweise (Gesamtdauer des Zutreffens 2 Stdn.) zu einer Lsg. von 20—25 g Metaphosphorsäure fließen. Der sich sofort bildende außerordentlich zers. Carbonylwasserstoff wird unmittelbar bei einer Badtemp. von höchstens 15° in drei hintereinanderliegende Stocksche Fallen (-20°) dest., die Dest. wird 1 Stde. fortgesetzt u. der Rest. des freien Hydrids durch kurzes Erhitzen auf 30° ausgetrieben. Eventuelle noch vorhandene Verunreinigungen im Destillat werden durch 1-std. Stehen im Hochvakuum bei -70° entfernt, letzte Reste W. werden durch unmittelbare Dest. über P_2O_5 zurückgehalten. Völlig rein kondensiert sich schließlich der Kobaltcarbonylwasserstoff in einer auf -190° abgekühlten Falle in Form gut ausgebildeter, hellgelber Krystalle, die mit Nickeltri-*o*-phenanthrolinchlorid sofort unter Bldg. des orangegelben, wenig lösl. $[(\text{CO})_4\text{Co}]_2[\text{Ni}(\text{Phenanthrolin})_3]$ (vgl. vorst. Ref.) reagieren. An seinem charakterist. widerlichen Geruch sind bereits Spuren des Co-Carbonylwasserstoffs zu erkennen. — 2. *Eigg.*: Zus. $(\text{CO})_4\text{CoH}$, F. $-26,2^\circ$. Schm. zu einer klaren, hellgelben Fl., die sich bei etwas höherer Temp. infolge Zers. zu Kobaltcarbonyl dunkelgelb färbt. — Bei -18° tritt regelrechtes Absieden von H_2 ein, das so lange fortgesetzt werden kann, bis reinstes kryst. Kobaltcarbonyl zurückbleibt: $2(\text{CO})_4\text{CoH} \rightarrow \text{H}_2 + [\text{Co}(\text{CO})_4]_2$. Durch längeres Erhitzen auf 100° wird die Zers. quantitativ u. kann zur Analyse benutzt werden. — Die Dampfdrucke zwischen -37 bis -29° sind sehr klein u., da bereits in geringem Ausmaße Zers. eintritt, niemals vollkommen reproduzierbar. Für am wahrscheinlichsten geben Vff. die beiden Dampfdruckgleichungen: $\log p = 15,811 - 3682(1/T)$ u. $\log p = 18,426 - 4301(1/T)$ an. Daraus Sublimationswärme: $\alpha = 18,25$ kcal/Mol. Die Dampfdruckkurve des Kobaltcarbonyls liegt zwischen der des Nickelcarbonyls u. des Eisenpentacarbonyls, was gut damit übereinstimmt, daß in der Reihe $\text{Fe}(\text{CO})_5 \rightarrow (\text{CO})_4\text{FeH}_2 \rightarrow (\text{CO})_4\text{CoH} \rightarrow \text{Ni}(\text{CO})_4$ eine stetige Abstufung der physikal. Eigg. im Sinne der Verminderung des Dipolcharakters zu erwarten ist. — Wie Eisencarbonylwasserstoff stellt auch Kobaltcarbonylwasserstoff eine Verb. mit symm., abgeschlossener Elektronenkonfiguration (18 Elektronen) dar. — Für die auffallend hohe Sublimationswärme, die der der Hexacarbonyle gleichkommt, diskutieren Vff. 2 Erklärungsmöglichkeiten. — Mit *o*-Phenanthrolin bildet $\text{HCo}(\text{CO})_4$ eine orange gefärbte, in W. unlösl., in A. u. Aceton lösl. Additionsverb. $(\text{CO})_4\text{CoH}\cdot\text{o}$ -Phenanthrolin u. kann auf diese Weise stabilisiert werden. (Z. anorg. allg. Chem. **232**, 29—38. 16/4. 1937. München, Techn. Hochsch., Anorgan.-chem. Labor.) E. HOFFMANN.

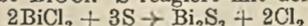
E. Montignie, *Wismutdichlorid, BiCl₃, Existenz, Bildungsweisen und Eigenschaften*. (Vgl. C. 1937. I. 1398.) 1. Bei der Einw. trockenen oder feuchten Cl-Gases auf rohes oder frisch gefälltes Bi erhält man, gleichgültig, bei welcher Temp., nur unvollständige Bldg. von BiCl_3 . 2. Auch durch Red. des BiCl_3 mit Ag, P, Bi, Zn oder H_2 erhält man kein einheitliches BiCl_3 . 3. Mischt man in einem Glasrohr Hg_2Cl_2 u. frisch gefälltes Bi im theoret. Verhältnis: $\text{Hg}_2\text{Cl}_2 + \text{Bi} \rightarrow \text{BiCl}_3 + 2\text{Hg}$ u. erhitzt 2 Stdn. auf 250° , so tritt eine vollständige Umsetzung ein. Gefunden für BiCl_3 : 25,30% Cl u. 74,68% Bi, berechnet: 25,33 bzw. 74,67%. — BiCl_3 besteht aus mkr. kleinen, schwarzen Krystallen vom F. 163° . In trockener Luft ist es stabil, unlösl. in organ. Lösungsmitteln, bei 300° zers. es sich: $3\text{BiCl}_3 \rightarrow \text{Bi} + 2\text{BiCl}_3$, in Ggw. von Luft nach der Gleichung



Mit Cl bildet sich BiCl_3 . W. zers. das Salz schon bei gewöhnlicher Temp.:



KOH liefert Bi_2O_3 , NO_2 gibt BiOCl . S reagiert mit dem Salze bei 200°



Geschmolzenes KCN führt zu Bi: $\text{BiCl}_3 + 2\text{KCN} \rightarrow 2\text{KCl} + (\text{CN})_2 + \text{Bi}$. Das Salz ist ein starkes Red.-Mittel, ähnlich dem VCl_3 . (Bull. Soc. chim. France [5] 4. 588—91. März 1937. Tourcoing.) ECKSTEIN.

Adolfo Ferrari, *Über die gemischten Hexachloroaurate*. Die von WELLS (Amer. J. Sci. [5] 3 [1922]. 315) entdeckten u. kürzlich von ELLIOTT (C. 1934. II. 3091) untersuchten gemeinsamen Chloride von Au, Ag u. Cs werden als Derivv. des Anions

AuCl_6''' nachgewiesen, denen die Formel $\text{Cs}_2\text{Ag}[\text{AuCl}_6]$ u. $\text{Cs}_2\text{Au}[\text{AuCl}_6]$ zukommt. Vf. gibt ein Strukturbild u. erörtert die bei der Röntgenunters. beobachteten Intensitäten; sie entsprechen am besten den mit einem Cl-Parameter $u = 0,24$ berechneten. Die Kantenlänge der Elementarzelle von $\text{Cs}_2\text{Au}[\text{AuCl}_6]$ ist 10,46 Å, die von $\text{Cs}_2\text{Ag}[\text{AuCl}_6]$ 10,45 Å. Eine ähnliche Struktur liegt vielleicht auch bei CsCdCl_3 bzw. $\text{Cs}_2\text{Cd}[\text{CdCl}_6]$ vor, ferner bei den Verbb., die sich analog durch die Formeln $\text{Cs}_2\text{Hg}[\text{HgCl}_6]$ u. $\text{BaCd}[\text{CdCl}_6]$ darstellen lassen. (Gazz. chim. ital. 67. 94—98. Febr. 1937. Mailand, Univ., Inst. f. allg. u. physikal. Chemie.)

R. K. MÜLLER.

Alexander Smith, *Smith's inorganic chemistry*. 2. ed. rev. ed. by JAMES KENDALL. New York: Appleton-Century. 1937. (978 S.) 8°. 4.00.

C. Mineralogische und geologische Chemie.

K. Schlossmacher, *Datensammlung gesteinsbildender Mineralien für 1933*. (Fortschr. Mineral., Kristallogr. Petrogr. 21. 341—405. 1937. Königsberg.) GOTTFRIED.

Robley D. Evans und Clark Goodman, *Anwendung des „Direkt-Schmelzofens“ auf die Heliummethode zur Bestimmung des geologischen Alters von Gesteinen*. Durch vorläufige Verss. kann gezeigt werden, daß der von EVANS entwickelte „Direktschmelzofen“ mit geringen Abänderungen zur Best. des He-Geh. von hochschm. Gesteinen benutzt werden kann. (Physic. Rev. [2] 51. 595. 1/4. 1937. Massachusetts, Inst. of Technology.) GOTTFRIED.

G. Aeckerlein, *Die Erforschung des Erdinnern durch Emanationsmessung*. Die von R. AMBRONN 1922 angegebene „radioakt. Aufschlußmeth.“, die darin besteht, daß durch Röhrensonden, die etwa 1 m tief in den Erdboden getrieben werden, Bodluft herausgesaugt u. auf ihren Geh. an Emanation untersucht wird, wird jetzt so abgeändert, daß sie auch für die Aufnahme von Profilen größerer Tiefen brauchbar ist. Direkt aus Bohrlöchern von tieferen Schichten Luft anzusaugen, ist nicht möglich, da sich in den Bohrkämlen W. ansammelt. Das W. aber wirkt als Sonde, indem es Emanation aus der Umgebung aufnimmt, u. zwar in Mengen, die von der Tiefe abhängig sind. Gleichzeitig mit der geförderten W.-Probe wird zerkleinertes Gestein aus der gleichen Tiefe zutage gefördert. Aus einem Vgl. des Em-Geh. des W. u. des Ra-Geh. des festen Materials konnte geschlossen werden: Spalten machen sich durch erhöhte Em-Abgabe bemerkbar, die teils auf höheren Ra-Geh. des Gesteins, teils auf erhöhte Abgabefähigkeit zurückzuführen ist. Die Abgabefähigkeit erwies sich im allg. viel größer als bisher aus Bodenluftmessungen anzunehmen war. Die Besonderheit der Spalten setzt sich in ihrer Nachbarschaft fort u. ermöglicht so Prospektion auf beträchtliche Entfernungen. Aus den Vgl.-Messungen des W. u. des Gesteins läßt sich auf das Aufsteigen von Gasen durch Gesteinsporen schließen. Die vertikale Geschwindigkeitskomponente berechnet sich für den untersuchten Fall (Gneis des Erzgebirges bis zu 123 m Tiefe) zu mindestens 50 cm/Tag. (Physik. Z. 38. 362—70. 15/5. 1937. Freiberg i. S., Inst. f. Physik u. Radiumkunde der Bergakademie.) THILO.

B. Brunowsky, *Die Struktur des Katapleits ($\text{Na}_2\text{ZrSi}_3\text{O}_9 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$)*. Röntgenograph. festgelegt wurde die Struktur eines Katapleits, $\text{Na}_2\text{ZrSi}_3\text{O}_9 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, aus den Chibinaitunden. Katapleit kryst. hexagonal mit $a = 7,39 \pm 0,05$, $c = 10,05 \pm 0,05$ Å u. 2 Moll. in der Elementarzelle; Raumgruppe ist $D_{6h}^{24} - C 6/m m c$. Es wurden LAUE-Aufnahmen in Richtung der hexagonalen Achse, Drehaufnahmen um die Hauptachsen u. Pulveraufnahmen mit Fe-Strahlung hergestellt. Es liegen 2 Zr in 0 0 0; $0 0 \frac{1}{2}$, 4 Na in $\frac{1}{3} \frac{2}{3} z$; $\frac{2}{3} \frac{1}{3} \bar{z}$; $\frac{2}{3}, \frac{1}{3}, \frac{1}{2} + z$; $\frac{1}{3}, \frac{2}{3}, \frac{1}{2} - z$ mit $z_{\text{Na}} = 0,08$; 6 Si in $x, 2x, \frac{1}{4}$; $2\bar{x}, \bar{x}, \frac{1}{4}$; $x\bar{x}, \frac{1}{4}$; $\bar{x}, 2\bar{x}, \frac{3}{4}$; $2x, x, \frac{3}{4}$; $\bar{x}x, \frac{3}{4}$ mit $x_{\text{Si}} = 0,20$, 6 O₁ in derselben Punktage wie die 6 Si mit $x_{\text{O}_1} = 0,47$, 12 O₁₁ in $x, 2x, z$; $2\bar{x}, \bar{x}, z$; $x\bar{x}, z$; $\bar{x}, 2\bar{x}, \frac{1}{2} + z$; $2x, x, \frac{1}{2} + z$; $\bar{x}, x, \frac{1}{2} + z$; $\bar{x}, 2\bar{x}, \bar{z}$; $2x, x, \bar{z}$; $\bar{x}x, \bar{z}$; $x, 2x, \frac{1}{2} - z$; $2\bar{x}, \bar{x}, \frac{1}{2} - z$; $x, \bar{x}, \frac{1}{2} - z$ mit $x_{\text{O}_{11}} = 0,135$, $z_{\text{O}_{11}} = \frac{1}{8}$ u. 4 H₂O statist. verteilt auf $\frac{1}{2} 0 0$; $0 \frac{1}{2} 0$; $\frac{1}{2} \frac{1}{2} 0$; $\frac{1}{2} 0 \frac{1}{2}$; $0 \frac{1}{2} \frac{1}{2}$; $\frac{1}{2} \frac{1}{2} \frac{1}{2}$. Die Struktur ist ähnlich der des Benitoits, d. h. die Si-Atome sind von einem ungefähren Tetraeder von O-Atomen umgeben. Diese Tetraeder haben mit 2 Nachbar-tetraedern Ecken gemeinsam u. bilden dadurch Ringe von je 3 Tetraedern Si₃O₉. Es bestehen die folgenden Entfernungen O₁₁—O₁₁ 2,55 Å, O₁—O₁ 3,03 Å, Si—O₁ 1,52 Å, Si—O₁ 1,70 Å, Na—O₁ 2,58 Å u. Na—O₁ 2,51 Å. (Acta physicochim. URSS 5. 863—92. 1936 Moskau, Lomonossov-Inst. d. Akad. d. Wissenschaften d. UdSSR.) GOTTFRIED.

J. Sekanina und J. Wyart, *Über den Stilbit*. Der Stilbit ergab bei der röntgenograph. Unters. ein Raumgitter mit den Parametern $a = 13,60 \text{ \AA}$, $b = 18,13 \text{ \AA}$ u. $c = 11,29 \text{ \AA}$. Er gehört zu der Symmetriegruppe C_{2h}^3 . Seine chem. Zus. schwankt nur in geringen Grenzen u. ist immer sehr nahe $\text{NaCa}_2\text{Al}_2\text{Si}_3\text{O}_{10} \cdot 14\text{H}_2\text{O}$. Von dem Mineral Heulandit unterscheidet er sich nur durch die geometr. Atomanordnung. (Bull. Soc. franç. Minéral. 59. 377—83. 21/3. 1937.) ENSZLIN.

Clarence N. Fenner, *Eine Übersicht über die magmatische Differentiation*. (J. Geology 45. 158—68. Febr./März 1937.) ENSZLIN.

Rudolf Wager, *Studien im Gneissgebirge des Schwarzwaldes. Über die Furtwanger Gneise*. (S.-B. Heidelberg. Akad. Wiss. Math.-nat. Kl. 1936. Nr. 12. 3—18. 1937.) ENSZ.

F. H. Edmunds, *Einige geologische Probleme von Zentral-Saskatchewan*. Erdölgeol. Betrachtungen. (Canad. Min. metallurg. Bull. Nr. 297. Trans. 45—58. Jan. 1937.) ENSZLIN.

Nicolaas Wing-Easton, *Die Zinnerze von Banca, Billiton und Singkep, Malaiischer Archipel*. II. Teil. (I. vgl. C. 1937. I. 4681.) Geol. Beschreibung. (Econ. Geol. 32. 154—82. März/April 1937.) ENSZLIN.

John W. Gruner, *Hydrothermale Auslaugung der Eisenerze des Lake Superior-typs*. — *Eine abgeänderte Theorie*. Die Hauptquelle der auslaugenden Wässer war meteor. Ursprungs u. mit Gasen aus großen Intrusionen gemischt. Die Wässer enthielten Bestandteile, welche SiO_2 lösten u. sie beim Erreichen der Erdoberfläche wieder in Form eines Sinters absetzten. (Econ. Geol. 32. 121—30. März/April 1937.) ENSZLIN.

W. B. Mather, *Geologie und Paragenesis der Golderze der Howeygrube, Red-See, Ontario*. (Econ. Geol. 32. 131—53. März/April 1937.) ENSZLIN.

Harry V. Warren und John M. Cummings, *Die Beziehung zwischen Gold und Erzminerale in Britisch Kolumbien*. Das Gold in Brit. Kolumbien kommt gediegen mit einer wechselnden Menge gediegen Ag legiert vor. Man findet auch Gold-Silbertelluride, wahrscheinlich Sylvanit. Bei den bei hohen Temp. entstandenen Lagerstätten hat sich das Au mit den Erzen zusammen abgesetzt, während es bei den bei mäßigen Temp. entstandenen Lagerstätten meistens jünger als die übrigen Erze ist. (Canad. Min. metallurg. Bull. Nr. 297. Trans. 1—4. Jan. 1937.) ENSZLIN.

Carl W. Correns, *Der Anteil der minerogenen Bestandteile an der Korngrößenverteilung des Globigerinenschlammes*. Der Globigerinenschlamm ist ein durch Kalkschalen verd. Roter Ton oder Blauschlick. Die mineralog. u. chem. Unters. ergab, daß sich Roter Ton u. Blauschlick grundsätzlich nur durch die Farbe unterscheiden, die in dem einen Fall durch Eisenhydroxyd u. in dem andern Fall durch Eisensulfid hervorgerufen wird. (Zbl. Mineral., Geol., Paläont. Abt. A 1937. 121—23.) ENSZLIN.

Carl W. Correns, *Globigerinenschlamm, roter Ton und Blauschlick*. (Vgl. vorst. Ref.) Im Schelfabfall des atlant. Ozeans findet man Blauschlicke mit rascher Sedimentation mit Red. u. Sulfidbildg. in den tieferen Teilen. Die kalkigen Foraminiferenschalen machen bis 80% des Sediments aus. Seewärts in den großen Tiefen findet Auflsg. des Kalkes statt. Es bleibt in geringen Mengen roter Ton mit langsamer Sedimentationsgeschwindigkeit übrig. (Naturwiss. 25. 196—200. 26/3. 1927.) ENSZLIN.

U. Sborgi, A. Galanti und Z. Contini, *Chemische und chemisch-physikalische Analyse des Mineralwassers von Fontevivo (Parma)*. Die Unters. des bei Erdölbohrungen erschlossenen Mineralwassers zeigt, daß es sich um eines der in der Gegend häufigeren S-Salz-Br-J-Wässer handelt. Die Unters. wird teilweise mit Hilfe der quantitativen Spektroskopie, teilweise colorimetr. unter Anwendung einer photoelektr. Meth. durchgeführt. (Ann. Chim. applicata 26. 502—15. Nov. 1936. Parma, Univ., Inst. f. allg. u. anorg. Chemie.) R. K. MÜLLER.

F. Heide, *Fortschritte in der Meteoritenkunde*. Datensammlung über die seit 1922 bis Ende 1936 neu bekannt gewordenen Meteoriten mit Angabe der Fundorte u. zum Teil ihrer chem. u. mineralog. Zusammensetzung. (Fortschr. Mineral., Kristallogr. Petrogr. 21. 225—75. 1937.) GOTTFRIED.

D. Organische Chemie.

D₁. Allgemeine und theoretische organische Chemie.

G. Romstatt, *Physikalische Untersuchung der Gemische von Äthylenglykol und Propylenglykol*. In Tabellen u. Kurvenbildern werden D. u. Brechungsindex von Gemischen von $(\text{CH}_2\text{OH})_2$ u. $\text{CH}_2\text{OH} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2\text{OH}$ in Abhängigkeit von der Zus. u. von

der Temp. dargestellt, ferner werden die Dest.-Kurven u. die Temp. des Siedebeginns mitgeteilt. (Ind. chimique 24. 227—30. April 1937.) R. K. MÜLLER.

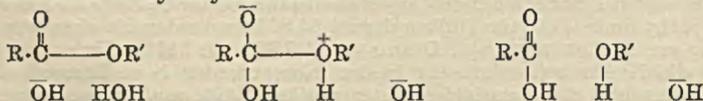
Konstanty Hrynakowski, Henryk Staszewski und Maria Szmyt, Die Gleichgewichtsverhältnisse fest-flüssig in Systemen organischer Komponenten. VI. Mitt. Dreistoffsysteme mit beschränkter Mischbarkeit im flüssigen Zustande. (V. vgl. C. 1937. I. 823.) Vff. untersuchen die Gleichgewichtsverhältnisse fest-fl. in den 2 Dreistoffsystemen *Diphenylamin-Harnstoff-Resorcin* u. *S- α -Naphthylamin-Resorcin*, die dad. gek. sind, daß eines ihrer bin. Randsysteme entweder vollständige Unmischbarkeit (*Harnstoff-Diphenylamin*, vgl. W. J. NIJVELD, C. 1934. I. 3701) oder beschränkte Mischbarkeit (*Resorcin* u. S sind nicht mischbar in Schmelzen zwischen 3 u. 96 Gewichts-% Resorcin, Eutektikum bei 98,5 Gewichts-% Resorcin u. 108,5°) aufweist. Für die weiteren bin. Randsysteme gilt: 1. *Harnstoff-Resorcin*: 1 kongruent schm. Verb. im Molverhältnis 1:1. 2 Eutektica bei 45,2 Gewichts-% Resorcin u. 87,0° bzw. bei 85,2 Gewichts-% Resorcin u. 85,0°. 2. *Diphenylamin-Resorcin*: Eutektikum bei 3,9 Gewichts-% Resorcin u. 51,0°. 3. *Schwefel- α -Naphthylamin*: Eutektikum mit 3,8 Gewichts-% S u. 46,0° (vgl. K. HRYNAKOWSKI, F. ADAMANIS, C. 1934. II. 249). 4. *α -Naphthylamin-Resorcin*: unkongruent schm. Verb. im Molverhältnis 1:1 mit einem Umwandlungspunkt bei 65,0° u. 61 Gewichts-% α -Naphthylamin, Eutektikum bei 38,0° u. 87,5 Gewichts-% α -Naphthylamin (vgl. J. PHILIPS, S. A. SMITH, C. 1906. I. 233. 463). — Die Dreistoffsysteme: 1. *Diphenylamin-Harnstoff-Resorcin*: 1 tern. eutekt. Punkt bei 1,5 Gewichts-% Harnstoff, 3,0 Gewichts-% Resorcin u. 95,5 Gewichts-% Diphenylamin bei 49,6°. Ein 2. eutekt. Punkt liegt bei 52,8°. Über die Zus. des eutekt. Gemenges geben Vff. nur an, daß es mehr als 98 Gewichts-% Diphenylamin enthält. — 2. *Schwefel- α -Naphthylamin-Resorcin*: Ein Peritektikum bei der Temp. 61,5° mit 0,5 Gewichts-% S, 38,5 Gewichts-% Resorcin u. 61,0 Gewichts-% α -Naphthylamin, ferner ein Eutektikum mit 2,5 Gewichts-% S, 11,5 Gewichts-% Resorcin u. 86,0 Gewichts-% α -Naphthylamin, eutekt. Temp. 34,4°. — *Diskussion der Vers.-Ergebnisse*: Im Dreistoffsystem. Harnstoff-Diphenylamin-Resorcin geht die Mischungslücke vom Syst. Diphenylamin-Harnstoff aus, während die dritte Komponente mit Harnstoff eine Additionsverb. bildet. Aus der Krystallisationskurve des Syst. Diphenylamin-Resorcin darf nach Vff. auf eine gewisse Affinität des Resorcins auch gegenüber Diphenylamin geschlossen werden. Die Kurve der prim. Krystallisation von Resorcin weist eine deutliche Inflexionsstrecke auf, deren Vorhandensein nach R. KREMANN, E. JANETZKY (vgl. C. 1913. I. 26) durch die weitgehend dissoziierte Mol.-Verb. erklärt werden kann. Doch ist der Einfl. des Resorcins auf die Mischbarkeit von Diphenylamin u. Harnstoff gering: Im Zweistoffsystem. Diphenylamin-Harnstoff erstreckt sich die Mischungslücke von 3—98 Gewichts-% Diphenylamin, im tern. Syst. Diphenylamin-Harnstoff-Resorcin kann vollständige Mischbarkeit der 3 Komponenten in der Schmelze erst in Schnitten mit mehr als 68 Gewichts-% Resorcin festgestellt werden. — Im Dreistoffsystem. Schwefel- α -Naphthylamin-Resorcin geht das Gebiet der Nichtmischbarkeit von dem Randsystem α -Naphthylamin aus. S besitzt hier den höchsten Assoziationsgrad (Assoziationsfaktor C für S: 89,0, für Resorcin: 52,2, für α -Naphthylamin 47,9, für Diphenylamin 34,8, berechnet nach einer vereinfachten Gleichung von LONGINESCU vgl. DUCLAUX, C. 1935. II. 3119). Unter der Annahme, daß sich die Nichtmischbarkeit der beiden Komponenten S u. Resorcin durch den großen Unterschied im Assoziationsfaktor erklären läßt, muß angenommen werden, daß die Bldg. einer homogenen fl. Phase in jedem Mischungsverhältnis bei den Komponenten S- α -Naphthylamin (die Differenz der Assoziationsfaktoren ist hier noch größer!) durch gegenseitige Beeinflussung ihrer Molekulardissoziationen zustande kommt. In der Additionsverb. α -Naphthylamin-Resorcin sind die Restaffinitäten des Naphthylamins soweit abgesätt., daß im Zweistoffsystem. dieser Verb. mit S schon bei einem Geh. von mehr als 7 Gewichts-% S 2 fl. Phasen auftreten. Ob ein Einfl. der übrigen noch vorhandenen Restaffinitäten vorhanden ist, konnte von Vff. nicht überprüft werden, da sich die Komponenten bei den höheren Temp. zersetzen. (Z. physik. Chem. Abt. A. 178. 293—305. März 1937. Poznan, Univ., Inst. f. pharmazeut. Chem.) E. HOFFMANN.

L. H. Reyerson und Bruce Gillespie, Gleichgewichte und Reaktionswärmen der Reaktionen zwischen Acetylen und schwerem Wasser bei 0 und 100°. Die Gleichgewichtskonstanten der verschied. Austauschrrk. zwischen H_2O , HDO, D_2O , C_2H_2 , C_2HD u. C_2D_2 werden in Erweiterung früherer Verss. (C. 1937. I. 1118), die bei 25° ausgeführt wurden, bei 0 u. 100° experimentell bestimmt. Bei 100° sind alle Gleichgewichtskonstanten etwas größer, bei 0° etwas niedriger als die bei 25° gefundenen Werte.

Aus der Veränderung der Gleichgewichtskonstanten mit der Temp. werden die Wärmen-
 önungen dieser Austauschrkk. berechnet, sie sind nur gering u. betragen in der Reihen-
 folge der in der früheren Mitt. mit 1—5 bezeichneten Rkk. +275, 35, 480, 175 u. 530 cal.
 Zum Austausch des Wasserstoffs im Acetylen gegen Deuterium aus dem W. ist danach
 immer eine geringe Energiezufuhr nötig. (J. Amer. chem. Soc. 59. 900—902. Mai
 1937. Minneapolis, Minn.) REITZ.

Sylvester Liotta und Victor K. La Mer, *Wasserstoff-Deuteriumaustausch in
 Acetalösungen*. Bei 25° ist innerhalb von 14 Tagen kein Austausch des Wasserstoffs
 zwischen schwerem W. u. der Methylgruppe sowohl in Acetat- wie in Essigsäurealg.
 nachzuweisen. (J. Amer. chem. Soc. 59. 946. Mai 1937. New York, N. Y., Columbia
 Univ., Dep. of Chem.) REITZ.

W. B. S. Newling und C. N. Hinshelwood, *Die Kinetik der sauren und der
 alkalischen Hydrolyse von Estern*. Es wurde die saure bzw. alkal. Hydrolyse der folgen-
 den Ester in wss. Aceton bei verschied. Temp. kinet. verfolgt: 1. Hydrolyse
 durch HCl (Reihenfolge der Zahlen, $k_{25} \cdot 10^7$, E in cal): *m*-Nitrobenzoesäureäthylester
 1,10, 19600; Benzoesäureäthylester 1,29, 18900; Dichloressigsäureäthylester 136, 14750
Isobuttersäureäthylester 210, 15300; Essigsäurephenylester 267, 16700; Chloressigsäure-
 äthylester 382, 17000; Essigsäuremethylester 549, 16250; Ameisensäureäthylester 10700,
 15600; Ameisensäuremethylester 10100, 15600; Hydrolyse durch NaOH
 (Reihenfolge der Zahlen, $k_{25} \cdot 10^4$, E in cal): *A*nissäureäthylester 7,9, 15350; Benzoe-
 säureäthylester 38,0, 13750; *Isobuttersäureäthylester* 62,4, 11000; Essigsäuremethylester
 1375, 11500; *m*-Nitrobenzoesäureäthylester 1715, 12850; *p*-Nitrobenzoesäureäthylester 3055,
 12500. Beruht der Unterschied zwischen der sauren u. der alkal. Hydrolyse eines
 gegebenen Esters allein auf einer Änderung von E , so muß in dem Diagramm, in dem
 $\log k$ gegen E aufgetragen ist, die Richtung der Linie, die die Punkte für die beiden
 Rkk. verbindet, die Standardrichtung — 2,303 RT besitzen. Nach dem Diagramm
 für die untersuchten Ester scheinen in der Tat die Änderungen von E für den größten
 Teil der Ester nahezu dem gesamten Unterschied Rechnung zu tragen, so daß im Mittel
 der Faktor P für die saure u. die alkal. Hydrolyse nahezu den gleichen Wert besitzt
 (im Mittel ist $P = 3 \cdot 10^4$). Dies ist insofern auffällig, als bei der Veresterung große
 Unterschiede in den P -Werten auftreten, wenn die Veresterung einerseits durch H-
 Ionen u. andererseits durch eine nichtionisierte Säure katalysiert wird. Das vorliegende
 Ergebnis stützt demnach die Annahme, daß die wirkliche Ionenladung für die Größe
 von P ein wichtiger Faktor ist. Der gleiche Mittelwert von P für die saure u. die alkal.
 Hydrolyse läßt ferner vermuten, daß die beiden Rkk. einen analogen Mechanismus
 besitzen, der den Hinzutritt eines W.-Mol. erfordert. Unter Berücksichtigung der
 Einflüsse, die polare Substituenten auf die Hydrolyse der Benzoesäureester ausüben,
 kommen Vff. zu dem Schluß, daß der geschwindigkeitsbestimmende Schritt bei der
 alkal. Hydrolyse die Addition von OH an das Carbonyl-C-Atom ist, bei der der größte
 Teil der Aktivierungsenergie benötigt wird. Vff. gelangen so zu dem folgenden, von
 LOWRY formulierten Hydrolysenschema:

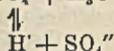
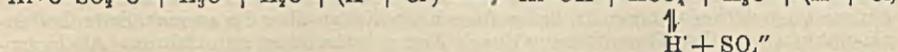


Bei der sauren Hydrolyse wird die Geschwindigkeit ebenfalls durch die Addition von OH
 an das Carbonyl-C-Atom bestimmt, doch müssen hier die OH-Ionen aus den W.-Moll.
 gebildet werden. Hierdurch wird erklärt, warum die Aktivierungsenergie bei der sauren
 Hydrolyse einige tausend Calorien größer ist als bei der alkal. Hydrolyse. Schwieriger
 zu erklären ist der Einfl. von Substituenten auf die saure Hydrolyse. Die Ester der
 Dichloressigsäure u. der Dimethylessigsäure zeigen abnorm kleine Werte von P , u. die
 Aktivierungsenergien sind beide kleiner als beim Ester der Essigsäure. Der relativ
 niedrige Wert von P kann geometr. erklärt werden, u. es ist verständlich, daß das
 stark negative Cl die Aktivierungsenergie erniedrigt, nicht jedoch, daß die Methyl-
 gruppen in der gleichen Richtung wirken. Ster. Hinderung kann dies nicht erklären,
 da sie zu einer Erhöhung u. nicht zu einer Erniedrigung der Aktivierungsenergie führen
 würde. Ferner haben Vff. auch die saure Hydrolyse von *p*-Nitrobenzoesäureäthylester
 u. von *A*nissäureäthylester untersucht. Die Geschwindigkeit unterschied sich nur wenig
 von der des Benzoesäureesters, jedoch erschienen die Aktivierungsenergien abnorm
 niedrig. Vgl. der von Vff. bei der alkal. Hydrolyse erhaltenen Ergebnisse mit denen

von INGOLD u. NATHAN (vgl. C. 1937. I. 1662) zeigt, daß beim Übergang von 56%ig. Aceton zu 85%ig. A. die Aktivierungsenergie um 3000—5000 cal ansteigt. Gleichzeitig steigt P um nahezu 2 Zehnerpotenzen. Ferner diskutieren Vff. die Beziehungen zwischen P u. den Entropieänderungen unter Anwendung der Gleichung von SOPER (C. 1936. I. 4665). Bzgl. der Einzelheiten muß auf das Original verwiesen werden. (J. chem. Soc. [London] 1936. 1357—61. Sept. Oxford, Balliol Coll. u. Trinity Coll.) CORTE.

Rustum P. Ghaswalla und Frederick G. Donnan, *Die Reaktionskinetik der Säurehydrolyse von Phenoläthern*. Es wurde die Geschwindigkeit der sauren Hydrolyse einiger Phenoläther untersucht, um weitere Einzelheiten über die arom. Seitenkettenrk.-Fähigkeit u. ihre Beeinflussung durch Kernsubstituenten zu erfahren. Als hydrolysierende Agentien dienten HCl u. HBr (bei Verwend. von HJ war die Rk.-Geschwindigkeit zu groß, um mit der angewandten Meth. bestimmt werden zu können). Als Lösungsm. diente zur Aufrechterhaltung homogener Lsgg. ein Gemisch von W. u. einer gesätt. aliph. Säure (im allg. Essigsäure). Die erhaltenen Ergebnisse rechtfertigen die Annahme, daß intermediär Oxoniumsalze gebildet werden. Bei Verwendung von viel überschüssiger HCl oder HBr ist die Rk. pseudomonomol. u. zwar sind die Geschwindigkeitskoeff. bei Verwend. von HBr 6-mal größer als bei Verwendung von HCl. Mit HCl wurden bei 120° u. einem Verhältnis von Phenoläther: HCl wie 1:10 die folgenden pseudomonomol. Geschwindigkeitskoeff. ($k' \cdot 10^4$) erhalten: Anisol 71,4, *o*-Methoxyanisol 274, *m*-Methoxyanisol 187, *p*-Methoxyanisol 339, *o*-Methylanisol 80,1, *m*-Methylanisol 75,1, *p*-Methylanisol 102, *m*-Orxyanisol 24,9, *p*-Orxyanisol 82,1, *o*-Aminoanisol 34,8, *m*-Aminoanisol 19,5, *p*-Aminoanisol 46,5, *o*-Chloranisol 29,3, *m*-Chloranisol 16,4, *p*-Chloranisol 37,2, *o*-Bromanisol 12,4, *m*-Bromanisol 8,9, *p*-Bromanisol 23,9, *o*-Acetylanisol 17,8, *m*-Acetylanisol 23,3, *p*-Acetylanisol 13,9, *o*-Nitroanisol 7,28, *m*-Nitroanisol 11,9, *p*-Nitroanisol 6,89, Phenetol 82,0, *p*-Chlorphenetol 80,0, *p*-Nitrophenetol 7,31, *p*-Methylphenetol 132. Verss., bei denen die W.-Menge des Rk.-Gemisches variiert wurde, zeigten, daß mit zunehmendem W.-Geh. die Werte von k' kleiner werden. Demnach ist anzunehmen, daß die Rk. $\text{ArOR} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{ArOH} + \text{ROH}$ nicht eintritt. Verss., bei denen die Konz. von Phenoläther u. Halogenwasserstoff variiert wurden, zeigten, daß bei äquivalenten Konz. von Phenoläther u. Halogenwasserstoff die Rk. scheinbar formal 3. Ordnung ist. Dies beruht darauf, daß die Konz. der Halogenwasserstoffsäure als Quadrat in die Gleichung der Rk.-Geschwindigkeit eingeht. Dieselbe Erscheinung wurde schon von DAWSON u. Mitarbeitern (vgl. DAWSON u. MILET, C. 1932. II. 2313) bei einigen Rkk. beobachtet, die sie durch die Annahme erklären, daß das wirksame Reagens die nichtionisierte Säure ist. Die beobachtete Reihenfolge $k'_{\text{HJ}} > k'_{\text{HBr}} > k'_{\text{HCl}}$ könnte in dieser Hinsicht aufschlußreich sein u. wäre auf die verschied. Mengen an nichtionisierter Säure im Rk.-Medium zurückzuführen. Ferner geben Vff. noch eine andere mögliche Erklärung (vgl. Original). Verss. mit *o*-Nitroanisol bei 110, 120 u. 130° unter Verwend. von HCl ergaben k' -Werte, die nicht mit der ARRHENIUS-Gleichung übereinstimmen u. keine konstante Aktivierungsenergie ergeben. Bzgl. des Einfl. der Kernsubstituenten auf die vorliegende Seitenkettenrk. ergibt sich folgendes: Für die *o,p*-dirigierenden Substituenten der Anisole ergibt sich bzgl. der Hydrolysegeschwindigkeit der Phenoläther die Reihenfolge $\text{OCH}_3 > \text{CH}_3 > \text{OH} > \text{H} > \text{NH}_2(\text{HX}) > \text{Cl} > \text{Br}$. In jedem Falle ist die Reihenfolge der 3 Isomeren $p > o > m$. Für die untersuchten *m*-dirigierenden Substituenten ist die Reihenfolge Acetyl > Nitro, u. in beiden Fällen ist die Reihenfolge der Isomeren $m > o > p$. Bei den untersuchten Phenetolen ist die Reihenfolge $\text{CH}_3 > \text{H} > \text{Cl}$ in Übereinstimmung mit den Anisolen. Der verhältnismäßig hohe Wert von k' für die Methoxyanisole ist wahrscheinlich teilweise auf einen Wahrscheinlichkeitsfaktor zurückzuführen, da in diesem Falle 2 Methoxygruppen vorhanden sind, die von dem Halogenwasserstoff (oder dem H-Ion) angegriffen werden können. Vgl. der Hydrolysegeschwindigkeiten der Anisole mit denen der Phenetole zeigt, daß Ersatz von Methoxyl durch Äthoxyl die k' -Werte erhöht. Dies ist insofern zu erwarten, als Äthyl eine stärker elektronenabstoßende Gruppe ist als Methyl, so daß der Sauerstoff der Äthoxylgruppe unter gleichen Bedingungen stärker negativ ist als der der Methoxylgruppe, was zu einer stärkeren Bldg. der intermediären Oxoniumverb. u. damit zu einer höheren Rk.-Geschwindigkeit führt, da die geschwindigkeitsbestimmende Rk. wahrscheinlich die Zers. der intermediär gebildeten Oxoniumverb. ist. Der beobachtete Effekt von Kernhalogen auf die Rk.-Fähigkeit ist $\text{Cl} > \text{Br}$, u. stimmt mit den Befunden anderer Autoren überein. Bzgl. weiterer Einzelheiten muß auf das Original verwiesen werden. (J. chem. Soc. [London] 1936. 1341—46. Sept. London, Univ. College.) CORTE.

G. Norman Burkhardt, Charles Horrex und Doreen I. Jenkins, *Die Hydrolyse von Arylschwefelsäuren*. III. (II. vgl. C. 1936. II. 604.) In Fortsetzung der früheren Verss. über die Hydrolyse der Arylschwefelsäuren wurde die Hydrolyse von *K-p-Tolylsulfat* durch HCl in Ggw. von KCl untersucht. Bei KCl-Zusätzen bis zu einer Konz., die gleich der des Tolylsulfats war, zeigte sich nur eine geringe Abnahme der Hydrolysegeschwindigkeit. Dieses ist der n. Salzeffekt, wenn die Rk., wie angenommen, zwischen den entgegengesetzt geladenen Arylsulfat- u. Oxoniumionen stattfindet:



Früher wurde angenommen, daß das Oxoniumion der einzige Katalysator ist, u. obwohl befriedigende Konstanten erhalten wurden, bestand die Möglichkeit, daß andere Ionen (bes. das Bisulfation) einen geringeren katalyt. Effekt ausüben könnten. Messung der Geschwindigkeit der Hydrolyse von *K-Phenylsulfat* durch KHSO_4 in Ggw. von K_2SO_4 ergab, daß Zusatz steigender Mengen K_2SO_4 die Geschwindigkeit stark herabsetzt, so daß diese schließlich überhaupt zu vernachlässigen ist. Diese schnelle Abnahme der Geschwindigkeit beruht wahrscheinlich auf einer Zurückdrängung der Bisulfationendissoziation u. die schließlich zu vernachlässigende Geschwindigkeit bei weiterem K_2SO_4 -Zusatz zeigt, daß die Bisulfat- u. Sulfationen keinen katalyt. Einfl. auf die Hydrolyse ausüben. Das bei der Rk. gebildete Phenol besaß ebenfalls keinen merklichen katalyt. Einfluß. Nur bei der Hydrolyse der Nitro- u. Carboxyphenylsulfate machte sich eine Zunahme der berechneten Geschwindigkeits„konstanten“ bemerkbar, die dem im Verlauf der Rk. freiwerdenden Oxyderiv. zuzuschreiben ist; in diesen Fällen wurde auch die Titration infolge der stärker sauren Natur der Phenole schwieriger. An Hand der Hydrolyse von *p-Tolylsulfat* durch KHSO_4 wird gezeigt, daß der Wert von 0,01 für die Dissoziationskonstante des Bisulfations zur Berechnung der Geschwindigkeitskonstanten bei den in dieser Arbeit angewandten Temp. hinreichend genau ist. Nach der in der 1. Mitt. beschriebenen Meth. wurden ferner die kinet. Daten einiger weiterer Arylschwefelsäuren bestimmt, doch wurde bisweilen zur Berechnung der Geschwindigkeitskonstanten der Hydrolyse eine genauere Gleichung verwendet. Die Hydrolyse der K-Salze folgender Arylschwefelsäuren wurde kinet. bei verschied. Temp. untersucht (Reihenfolge der Zahlen: $k_{78,7} \cdot 10^2$, E , $a \cdot 10^{-11}$): *p-Nitrophenylschwefelsäure* 1,20, 24 600, 243; *p-Aldehydophenylschwefelsäure* 1,01, 24 400, 155; *o-Nitrophenylschwefelsäure* 0,880, 23 800, 61; *p-Acetylphenylschwefelsäure* 0,770, 23 600, 35; *o-Aldehydophenylschwefelsäure* 0,580, 26 200, 1170; *m-Nitrophenylschwefelsäure* 0,578, 24 850, 182; *m-Aldehydophenylschwefelsäure* 0,453, 25 400, 293; *o-Methoxyphenylschwefelsäure* 0,453, 26 350, 1060; *o-Chlorphenylschwefelsäure* 0,442, 26 200, 1020; *m-Acetylphenylschwefelsäure* 0,418, 25 500, 280; β -*Naphthylschwefelsäure* 0,382, 26 200, 790; *p-Chlorphenylschwefelsäure* 0,362, 26 200, 300; *m-Methoxyphenylschwefelsäure* 0,340, 26 100, 675; *Phenylschwefelsäure* 0,335, 27 000, 2453; *m-Tolylschwefelsäure* 0,320, 26 700, 1483; *o-Tolylschwefelsäure* 0,272, 26 500, 883; *p-Äthylphenylschwefelsäure* 0,251, 26 300, 532; *o-Diphenylschwefelsäure* 0,245, 27 000, 1533; α -*Naphthylschwefelsäure* 0,245, 27 300, 2250; *p-Tolylschwefelsäure* 0,238, 26 600, 788; *p-Methoxyphenylschwefelsäure* 0,180, 27 400, 2267; *Thymylschwefelsäure* 0,146, 28 400, 6183; *o-Äthylphenylschwefelsäure* 0,137, 28 200, 4400. Diese Daten bestätigen die früher gemachte Annahme, daß die Rk.-Geschwindigkeit durch Substituenten, die einen Elektronenwegzug von der Sulfatgruppe bewirken, gesteigert wird (vgl. auch nachst. Ref.). Ferner diskutieren Vff. die erhaltenen Ergebnisse an Hand der ARRHENIUS-Gleichung, $k = a e^{-E/RT}$ ($a = PZ$). Die Hydrolyse der Arylschwefelsäuren liefert Werte von P , die größer sind als 1; Z beträgt nach der einfachen Stoßtheorie berechnet ungefähr $3 \cdot 10^{11}$ mit kleinen Abweichungen, die auf die Unterschiede im Mol.-Gew. u. in der Ionengröße der einzelnen Arylsulfate zurückzuführen sind. Wird eine Korrektur für die ungleiche Verteilung von Ionen in Lsg. angebracht, so wird der Wert von Z doch nur um einen Faktor von 10 größer, aber für a wurden Werte von 10^{14} u. mehr in nahezu 50% der untersuchten Fälle erhalten. Die entgegengesetzte Ladung der Rk.-Partner kann ihr Zusammenkommen u. ihre Durchdringung in geeigneter Orientierung beeinflussen u. so zu hohen Werten von a führen. Die Inaktivität des Bisulfations als Katalysator beruht wahrscheinlich darauf, daß es wie das Phenylsulfat eine negative Ladung trägt. Das Diagramm $\log k_{78,7} : E$ zeigt, daß obwohl die Punkte für die Hydrolyse der einzelnen Phenylsulfate beträchtlich von einer Geraden abweichen, die Substituenten die Hydrolysegeschwindigkeit hauptsächlich durch Änderung des Wertes von E beeinflussen,

u. daß a die Tendenz hat, mit steigendem E größer zu werden. Die Änderungen in a neigen dazu, den Einfl. der Änderungen in E zu kompensieren. Dies zeigt sich noch deutlicher in dem Diagramm $\log a : E$. Die o -substituierten Derivv. zeigen in diesem Diagramm keine anormale Verteilung, so daß lokale Effekte, wie sie in o -substituierten Phenylsulfaten auftreten, nicht zu einer gesteigerten Vorherrschaft von a führen. Bzgl. weiterer Einzelheiten muß auf das Original verwiesen werden. Die Herst. der Phenole u. Arylsulfate ist in der nachst. Arbeit beschrieben. (J. chem. Soc. [London] 1936. 1649—53. Nov. Manchester, Univ.)

CORTE.

G. Norman Burkhardt, Charles Horrex und Doreen I. Jenkins, *Die Hydrolyse von Arylschwefelsäuren*. IV. a) *Konjugation zwischen dem Benzolkern und ungesättigten Seitenketten*. b) *Sterische Effekte und der Einfluß von Alkylgruppen*. (III. vgl. vorst. Ref.) Vff. diskutieren zunächst, inwieweit der Einfl. von Substituenten in Verbb., wie *Zimtsäure* u. ω -*Nitrostyrol*, durch die mit dem Bzl.-Kern konjugierte Doppelbindung auf den Bzl.-Kern übertragen wird, bzw. inwieweit die Phenylgruppe über die Doppelbindung hinweg auf die Rk.-Fähigkeit der Substituenten wirkt (bzgl. Einzelheiten vgl. Original). Ferner wurde die Geschwindigkeit der Hydrolyse der Sulfate folgender Oxyverb. bestimmt (Zahlen: $k_{78,7} \cdot 10^2$): *p*-Oxybenzaldehyd 1,01, *p*-Oxyacetophenon 0,772, *p*-Oxybenzoesäure 0,657, *p*-Oxyzimtsäure 0,585, *o*-Oxybenzaldehyd 0,580, *m*-Oxybenzaldehyd 0,453, *m*-Oxybenzoesäure 0,440, *m*-Oxyacetophenon 0,418, *m*-Oxyzimtsäure 0,350, Phenol 0,335, *m*-Oxyphenylpropionsäure 0,292; *p*-Oxyphenylpropionsäure 0,280, *p*-Äthylphenol 0,248. Die Ergebnisse an der Zimtsäure scheinen zu zeigen, daß eine Übertragung des elektronenanziehenden Effektes der Carboxylgruppe auf den aromat. Kern stattfindet. Die Geschwindigkeit der Hydrolyse der Sulfatgruppe in den untersuchten Zimtsäuren ist weit größer, wenn sie sich in *p*-Stellung zur Seitenkette befindet als wenn sie sich in *m*-Stellung zur Seitenkette befindet. Sowohl in der *m*- als auch in der *p*-Reihe ist die Seitenkette der Zimtsäure die am wenigsten wirksame von den Gruppen, die eine Carbonylgruppe in einer Lage enthalten, die eine Konjugation mit dem Kern ermöglicht. Ganz anders verhält sich die Seitenkette der Phenylpropionsäure: die *m*-substituierte Säure wird etwas schneller hydrolysiert als die *p*-Verb., u. beide Werte liegen zwischen dem von Phenylsulfat u. dessen *p*-Äthylderivat. Diese Seitenkette verhält sich also wie ein *o,p*-dirigierender (Alkyl-) Substituent, der weniger stark ist als die Äthylgruppe. Die Identität, die für die Geschwindigkeit der Hydrolyse der K.-Salze von *m*- u. *p*-Phenylphenylschwefelsäure ($k_{78,7} \cdot 10^2 = 0,38$) gefunden wurde, bestätigt die Annahme, daß der ungesätt. Charakter der Seitenkette in den Zimtsäuren nicht allein für die Größe der beobachteten Effekte verantwortlich zu machen ist. Ferner behandeln Vff. den Einfl. mesomerer Verschiebungen in ungesätt. Systemen auf die Eigg. gesätt. Ketten. Kernsubstituenten ergeben die gleiche Reihenfolge, wenn sie nach ihrem Einfl. auf die Dissoziationskonstanten von Carbonsäuren oder auf die Geschwindigkeit der Hydrolyse von Carbonsäureestern angeordnet werden. Der Einfl. von Änderungen der Elektronenverteilung, wie sie durch mesomere Effekte in aromat. Kernen hervorgerufen wird, kann längs einer gesätt. Seitenkette weitergeleitet werden, ohne daß die Ggw. eines ungesätt. Heteroatoms, wie S, am Kern für das Wirken dieses Effektes notwendig ist. Die direkt am Kern sitzenden Aldehyd-, Carboxy- u. Acetylgruppen stehen in der obigen Reihenfolge der Substituenten zwischen der Nitrogruppe u. dem H-Atom. In *p*-Stellung liegen diese Gruppen in der Reihenfolge $\text{CHO} > \text{COCH}_3 > \text{COOH}$, während in *m*-Stellung die Carboxylgruppe zwischen den beiden anderen Gruppen liegt. Bzgl. des Vorhandenseins ster. Effekte u. des Einfl. von Alkylgruppen auf die Hydrolyse der Arylschwefelsäuren ergibt sich folgendes: o -Substituenten, die 2 oder mehr Atome (außer H) enthalten, üben einen hindernden Einfl. aus. Die Tatsache, daß größere Gruppen derartige ster. Einflüsse zeigen, ändert jedoch nicht die Folgerungen bzgl. des Mechanismus der Hydrolyse, die aus der Kleinheit dieser Einflüsse, bes. im Falle von Cl- u. CH_3 -Gruppen, abgeleitet wurden. Da die Hydrolyse von *K-p*-Äthylphenylsulfat schneller verläuft als die des *p*-Tolylsulfats, so zeigt sich darin, daß der Äthylsubstituent weniger elektronenabstoßend wirkt als die Methylgruppe. Derselbe Effekt zeigt sich auch darin, daß *o*-Isopropylphenylsulfat ($k_{78,7} \cdot 10^2 = 0,15$) schneller hydrolysiert wird als das *o*-Äthylderiv., doch überdecken bei den meisten *o*-Alkylderivv. ster. Einflüsse Effekte von diesem Typus. — Die meisten *K*-Arylsulfate wurden nach der Meth. von BURKHARDT u. LAPWORTH (J. chem. Soc. [London] 1926. 684) hergestellt. Bei der Darst. der *o*-, *m*- u. *p*-Aldehydphenylsulfate, der *m*- u. *p*-Acetylphenylsulfate, der *m*- u. *p*-Carboxyphenylsulfate sowie der Sulfate der *m*- u. *p*-Oxyzimtsäure u. der *m*- u. *p*-Oxy-

phenylpropionsäure wurde diese Meth. etwas modifiziert (vgl. Original). (J. chem. Soc. [London] 1936. 1654—60. Nov. Manchester, Univ.) CORTE.

N. J. T. Pickles und C. N. Hinshelwood, *Der Einfluß von Lösungsmitteln auf die Reaktionsgeschwindigkeit. Die Reaktion zwischen Pyridin und Methyljodid und die Benzoylierung von m-Nitroanilin.* Es wurden die Rk. zwischen Pyridin u. Methyljodid u. die Rk. zwischen Benzoylchlorid u. m-Nitroanilin in verschied. Lösungsmitteln kinet. untersucht, um zu erfahren, welchen Einfl. eine Änderung des Lösungsm. auf die Faktoren *P* u. *E* in dem Ausdruck für die Rk.-Geschwindigkeit, $PZ e^{-E/RT}$, ausübt. Die erhaltenen Ergebnisse zeigen, daß sowohl bei der Bldg. des quaternären Ammoniumsalzes als auch bei der Benzoylierung eine Änderung des Lösungsm. eine bedeutende Änderung des *P*-Faktors hervorruft. In einigen Fällen trägt diese Änderung des *P*-Faktors nahezu dem gesamten Unterschied in der Rk.-Geschwindigkeit Rechnung, wie z. B. bei der Pyridin-Methyljodidrk. in einer Reihe von Bzl.-Derivv. als Lösungsmittel. Im allgemeinen ändert sich jedoch auch gleichzeitig *E*. In den Fällen, in denen sich *P* allein ändert, nimmt der Wert von *P* angenähert parallel mit dem Dipolmoment des Lösungsm. zu, obwohl keine exakte Beziehung besteht. Beim Auftragen von *E* gegen $\log k$ zeigte es sich, daß sich durch die meisten Punkte (die einzelnen Punkte entsprechen den verschiedenen Lösungsmitteln) eine Kurve legen läßt, die im Gebiet der akt. (polaren) Lösungsmittel eine Gerade bildet (nahezu gleichbleibendes *E*), um dann im Gebiet der weniger akt. Lösungsmittel scharf anzusteigen (ansteigendes *E*). Diese Aussage kann jedoch nur mit einem gewissen Vorbehalt gemacht werden, da die Unters. der inerten Lösungsmittel durch störende Faktoren, wie die katalyt. Wrkg. der festen Rk.-Prod. oder der Rk.-Teilnehmer selbst erschwert wird. So zeigte sich z. B. in Hexan u. in Cyclohexan bei der Pyridin-Methyljodidrk. eine starke Autokatalyse, wenn das feste Rk.-Prod. gebildet wurde, so daß keine verlässlichen Konstanten erhalten werden konnten. In Isopropyläther wurde der gleiche Effekt, wenn auch in geringerem Ausmaße, beobachtet. Bei der Benzoylierungsrk. trat bei höheren Temp. (80°) eine Abweichung vom bimolekularen Gesetz ein, wenn in CCl₄ gearbeitet wurde. Dies kann durch die Annahme erklärt werden, daß die Rk. zwischen dem Säurechlorid u. dem Amin die Ggw. eines polaren Mol. erfordert. In einem akt. Lösungsm. liefert das Lösungsm. selbst die polaren Moll., während in einem inerten Medium diese Rolle entweder von einem der Rk.-Partner oder von dem polaren festen Rk.-Prod. übernommen wird. Übernimmt einer der Rk.-Partner die Rolle, so wird aus der Rk. 2. Ordnung eine Rk. 3. Ordnung, während im anderen Falle das Rk.-Prod. als heterogener Autokatalysator wirkt u. so ein Ansteigen der Geschwindigkeitskonstanten mit fortschreitender Rk. veranlaßt. Die zwischen den einzelnen Lösungsmitteln beobachteten Unterschiede in der Aktivierungsenergie sind zu erwarten, da das äußere Feld der Lösungsm.-Moll. sicher einen ähnlichen, wenn auch kleineren Einfl. auf die Aktivierungsenergie ausübt, wie ihn polare Substituenten (in den Rk.-Partnern) ausüben. Ferner diskutieren Vf. einige Möglichkeiten, die als Ursache für die Änderungen des *P*-Wertes in Frage kommen könnten (vgl. Original), ohne jedoch eine spezif. Theorie zu geben. Bzgl. weiterer theoret. sowie der experimentellen Einzelheiten muß auf das Original verwiesen werden. (J. chem. Soc. [London] 1936. 1353—57. Sept. Oxford, Balliol College u. Trinity College.) CORTE.

A. H. Blatt, *Das Vinylogieprinzip und der Einfluß von o-Substituenten auf die Reaktionsfähigkeit von Benzolderivaten.* Vf. zeigt, daß die von ZWECKER (C. 1936. I. 4129) gefundenen Gesetzmäßigkeiten ein Spezialfall einer weit allgemeingültigeren Gesetzmäßigkeit sind, nämlich ein Spezialfall des Vinylogieprinzips, wie es von FUSON (C. 1936. I. 3482) formuliert worden ist. Nach FUSON behandelt das Vinylogieprinzip den Einfl. einer ungesätt. Gruppe auf Substituenten, die an dieser Gruppe sitzen, u. zeigt, daß dieser Einfl. durch dazwischentretende Vinylengruppen weitergeleitet werden kann. Vf. behandelt nunmehr den Einfl. gesätt. Substituenten auf die Rk.-Fähigkeit einer funktionellen Gruppe, die gewöhnlich ungesätt. ist u. zeigt, daß, wenn durch eine gesätt. Gruppe, die direkt an der funktionellen Gruppe haftet, ein Einfl. auf die Rk.-Fähigkeit der funktionellen Gruppe ausgeübt wird, ein ähnlicher Einfl. durch den gleichen Substituenten hervorgerufen werden kann, wenn er von der funktionellen Gruppe durch eine dazwischenliegende Vinylengruppe getrennt ist. Vgl. der Veresterungsgeschwindigkeiten von Ameisensäure, Essigsäure u. Propionsäure zeigt, daß der Ersatz des H-Atoms der Ameisensäure durch eine Methyl- oder Äthylgruppe zu einer Abnahme der Veresterungsgeschwindigkeit führt. Die Vinylogen dieser Verb., Acrylsäure, Crotonsäure u. β -Äthylacrylsäure, zeigen das gleiche Verhalten. Dieses

erweiterte Vinylogieprinzip ist auch auf o-substituierte Bzl.-Derivv. anwendbar. So tritt z. B. bei der Benzoesäure eine Vinylengruppe zwischen die o-Stellung u. die Carboxylgruppe (u. 3 Vinylengruppen zwischen die o'-Stellung u. die Carboxylgruppe). Das offenkettige Analogon der Benzoesäure ist daher nicht die Ameisensäure, sondern die Acrylsäure. ZWECKERs Vgl. zwischen Benzoesäure u. Toluylsäure einerseits u. Ameisensäure u. Essigsäure andererseits ist göltig, da der Einfl. des o-Substituenten auf die Rk.-Fähigkeit der funktionellen Gruppe qualitativ unverändert durch die dazwischentretende Vinylengruppe weitergeleitet wird. Die Anwendbarkeit des erweiterten Vinylogieprinzips zeigt Vf. durch Vgl. der o-substituierten Benzoesäuren mit den β -substituierten Acrylsäuren u. durch Vgl. von Benzylchlorid bzw. o-Tolylmethylchlorid mit Allylbromid bzw. Crotonylbromid. In jedem Falle wird der Einfl. des gesätt. Substituenten auf die Rk.-Fähigkeit der funktionellen Gruppe qualitativ unverändert durch die dazwischenliegende Vinylengruppe weitergeleitet. Bzgl. weiterer Einzelheiten muß auf das Original verwiesen werden. (J. org. Chemistry 1. 154—58. Mai 1936. Howard Univ.)

CORTE.

Erich Hückel, *Kritische Betrachtungen zur Theorie der Substitutionsreaktionen an substituierten Benzolen*. Der Einfl. eines Substituenten auf die Substituierbarkeit der in verschied. Stellung zum Substituenten befindlichen H-Atome im Bzl. ist nach früher (C. 1932. I. 333) vom Vf. entwickelten Vorstellungen auf eine Störung der Ladungsverteilung derjenigen Elektronen zurückzuführen, die den zweiten Strichen der Doppelbindungen entsprechen. Nach INGOLD sowie WHELAND u. PAULING (C. 1936. I. 3306) u. a. kommen für diese Störung drei Effekte in Betracht, die als induktiver, mesomerer u. Polarisierbarkeitseffekt bezeichnet werden. Von diesen Effekten bedingen die beiden ersten eine Störung der Ladungsverteilung bereits im freien Mol., während der dritte erst unter der Einw. des herantretenden Substituenten auftritt. Für die Wrkg. der Störung der Ladungsverteilung auf die Leichtigkeit der Substituierbarkeit sind zwei einander entgegengesetzte Hypothesen aufgestellt worden. Nach der früheren des Vf. erschwert eine Vermehrung negativer Ladung die Substituierbarkeit, während nach INGOLD sowie WHELAND u. PAULING die Substituierbarkeit hierdurch erleichtert wird. Die Einflüsse der drei Effekte, sowie die Folgerungen aus den beiden einander widersprechenden Hypothesen werden eingehend diskutiert mit dem Ergebnis, daß eine befriedigende Berechnung der Ladungsstörungen bisher nicht gelungen ist; daß ferner zwischen den beiden Hypothesen nicht eindeutig entschieden werden kann u. daß nicht einmal sicher ist, ob eine von ihnen allg. zutrifft. Die Wrkg. des im Verhältnis zu den beiden anderen Effekten in seiner dirigierenden Wrkg. kleinen Polarisierbarkeitseffektes auf die Substituierbarkeit ist als rein hypothet. anzusehen. Bzgl. Einzelheiten der durchgeführten Überlegungen muß auf das Original verwiesen werden. (Z. physik. Chem. Abt. B 35. 163—92. Febr. 1937. Stuttgart.) CORTE.

H. W. Thompson und **N. Healey**, *Das Spektrum und die Photochemie von Kohlen-suboxyd*. Das ultraviolette Absorptionsspektr. von C_3O_2 wird in 20—100 cm dicker Schicht bei Drucken von 20—800 mm Hg mit 2 Quarzspektrographen (Dispersionen: ca. 12 bzw. 4 Å/mm bei 3000 Å) u. einem Konkavgitter (Dispersion: 5 Å/mm) aufgenommen. Es besteht aus Banden u. Kontinua. Zwecks Analysierung des Bandensyst. werden die Frequenzen der n. Valenzschwingungen des gestreckten Mol. mit Hilfe der Kraftkonstanten der beteiligten Bindungen berechnet. Ferner wird ein Termschema entwickelt u. durch verschied. Betrachtungen gestützt. — Eine Fluoreszenzstrahlung wird durch Belichtung mit der Strahlung einer Hg-Lampe nicht erregt. Das photochem. Verh. der Substanz wird in vorläufiger Weise erörtert. — Die von BADGER u. BARTON (C. 1934. I. 3560) dem C_3O_2 zugeschriebenen Banden gehören nach den Beobachtungen der Vff. sowie von WATSON u. PARKER (C. 1931. II. 1822) in Wirklichkeit dem als Verunreinigung vorhanden gewesenen SO_2 an. (Proc. Roy. Soc. [London]. Ser. A 157. 331—47. 2/11. 1936. Oxford, St. Johns College.) ZEISE.

R. H. Potterill und **O. J. Walker**, *Die ultravioletten Absorptionsspektren von Jodoform und anderen Trijodiden in Lösungen*. Mit einem Photometer mit rotierendem Sektor, Wolframstahlfunken u. einem mittleren Quarzspektrographen wird die Absorption von Jodoform u. Methyljodoform (in Quarzzellen) im Wellenlängenbereich von 2000—4000 Å gemessen. Als Lösungsm. wird A. u. Cyclohexan benutzt. Bei der Auftragung von $\log \epsilon$ gegen die Wellenlänge ergeben sich für beide Substanzen Absorptionskurven, die einander ähnlich, aber von der für J_3^- charakterist. Absorptionskurve verschied. sind. Vergleichshalber werden die Absorptionskurven von PJ_3 , AsJ_3 u. SbJ_3 in Cyclohexan sowie von AsJ_3 u. SbJ_3 in Bzl. gemessen. Die Ergebnisse werden

im Zusammenhang mit der Frage nach der allg. Absorption der Jodide diskutiert. Prakt. alle Moll., in denen 3 oder 4 Jodatome an ein Zentralatom gebunden sind, haben 2 Absorptionsbanden im nahen UV zwischen 2800 u. 4000 Å. Die Maxima entsprechen nicht genau denjenigen der Jodoformkurve, sondern hängen vom Zentralatom ab. Die Absorption in jenem Bereich führt zur Spaltung des Mol. unter Bldg. von freien Jodatomen. Die Frequenzdifferenz der beiden Maxima entspricht Bldg. von angeregten (${}^2P_{1/2}$) neben unangeregten (${}^2P_{3/2}$) Jodatomen. (Trans. Faraday Soc. **33**. 363—71. März 1937. London, Univ.-College, William Ramsay Labor. of inorganic and phys. Chem.)

ZEISE

M. Pestemer und **E. Mayer-Pitsch**, *Über den Einfluß von Substituenten auf die Ultravioletabsorption zweier konjugierter Benzolchromophore*. In Fortsetzung der C. 1937. I. 4487 referierten Arbeit haben Vff. nunmehr die Absorptionskurven von *o*-, *m*- u. *p*-Aminodiphenyl, *o*-, *m*- u. *p*-Nitrodiphenyl, sowie *o*- u. *p*-Cyandiphenyl in verschied. Lösungsmitteln aufgenommen. Im großen u. ganzen zeigen die Absorptionskurven dieser Verb. eine weitgehende Ähnlichkeit mit den analogen Acetophenon- u. Styrolderiv. (vgl. I. c.). Zu berücksichtigen ist, daß bei Styrol u. Acetophenon die Gliederung der Bzl.-Absorptionskurve in eine bei niedrigeren Wellenzahlen u. Extinktionskoeff. liegende *A*-Bande u. eine höhere, bei höheren Wellenzahlen liegende *B*-Bande erhalten bleibt, während beim Diphenyl beide Banden zu einer einzigen hohen verschmolzen sind. Ihr Maximum ist (infolge der Verschmelzung mit der *A*-Bande) einerseits höher, andererseits nach niedrigeren Wellenzahlen verschoben als bei den *B*-Banden von Styrol u. Acetophenon. Bei den Aminodiphenylen tritt jedoch die *A*-Bande der *o*- u. *m*-Verb. in gleicher Weise wie bei den analogen Styrol- u. Acetophenonderiv. nach niedrigeren Wellenzahlen heraus u. auch die Reihenfolge der Verschiebung, gemessen an den ansteigenden Ästen der *A*-Bande, ist die gleiche *o*-> *m*-> *p*- in bathochromer Richtung. Bei den *p*-Deriv. bleibt die Analogie ebenfalls erhalten, hier erleidet die *B*-Bande eine so starke bathochrome Verschiebung, daß sie wiederum mit der *A*-Bande verschmilzt. Bei den Nitrodiphenylen ergibt sich das gleiche Bild, nur ist die Reihenfolge der Verschiebung hier allgemein *p*-> *o*-> *m*-, offenbar infolge der besonders starken bathochromen Verschiebung der *B*-Bande beim *p*-Derivat. Beim Übergang von Hexan bzw. Heptan zu Methanol als Lösungsm. zeigen die Nitrodiphenyle, ebenso wie die Nitrostyrole u. Nitroacetophenone, durchweg eine bathochrome Verschiebung der *A*-Bande, während die *B*-Bande bei den *p*- u. *m*-Deriv. bathochrom, bei den *o*-Deriv. jedoch schwach hypsochrom verschoben wird. Beim Vgl. der Cyandiphenyle mit den Cyanacetophenonen zeigt sich die Analogie darin, daß bei den *p*-Deriv. sowohl die *A*-Bande als auch die *B*-Bande angenähert parallel durch *p*-Substitution nach niedrigeren Wellenzahlen verschoben werden. Die Gliederung der Absorptionskurve bleibt daher beim *p*-Deriv. die gleiche wie beim Stammkörper, also eine einzige große Bande, in der *A* u. *B* verschmolzen sind. Beim *o*-Cyandiphenyl hingegen u. ebenso beim *m*-Cyanacetophenon wird die *B*-Bande kaum verschoben, die *A*-Bande hingegen stark nach niedrigeren Wellenzahlen, so daß die beiden Banden deutlich auseinander treten. Durch diese Analogien erhält die Zuordnung der Banden *A* u. *B* zu denselben Banden des reinen Bzl., wie sie in der vorigen Arbeit getroffen wurde, eine weitere Stütze. Für die *B*-Bande im besonderen folgt, daß ihre Struktur weder durch den C=C- noch durch den C=O-Chromophor als solchen, sondern ausschließlich durch die Wrkg. der Konjugation des Bzl.-Chromophors bestimmt wird. Die Aminodiphenyle zeigen den gleichen Halochromieeffekt wie die Aminostyrole u. die Aminoacetophenone. Das *m*- u. *p*-Deriv., in wss. HCl aufgenommen, unterscheidet sich vollkommen von der Lsg. in organ. Lösungsmitteln u. hat nahezu die gleiche Absorptionsbande wie das Diphenyl in Hexan. Durch die Anlagerung von HCl hat also die Aminogruppe ihren Substituenteneinfl. verloren. Beim *o*-Aminodiphenyl ist in wss. HCl der Substituenteneinfl. auf die *A*-Bande ebenfalls verloren gegangen, jedoch ist die *B*-Bande deutlich hypsochrom gegen die des reinen Diphenyls verschoben. Nun liegt beim nicht konjugierten Bzl.-Chromophor die *B*-Bande bei weitaus höheren Wellenzahlen (vgl. LEY, DIRKING u. WINGCHEN, C. 1934. II. 2365 u. früher) u. wird erst unter dem Einfl. der Konjugation mit einem 2. Chromophor, wie z. B. beim Diphenyl, stark bathochrom verschoben. Es erscheint nun verständlich, daß diese Konjugation eines Bzl.-Kernes mit einem 2. Bzl.-Kern als konjugiertem Chromophor infolge der durchaus verschied. räumlichen Verhältnisse gestört wird, während sie bei der C=C- bzw. C=O-Gruppe als konjugiertem Chromophor nicht beeinflusst wird, wenn am ersten Bzl.-Kern in *o*-Stellung eine mit HCl neutralisierte

NH₂-Gruppe steht. Dadurch wird erklärt, daß die B-Bande bei den Chlorhydraten des o-Aminoacetophenons bzw. -styrols vollkommen die Lage des Stammkörpers einnimmt, während sie beim o-Aminodiphenylchlorhydrat nicht so weit bathochrom verschoben ist wie beim Diphenyl selbst. — Bzgl. des Verlaufs der Absorptionskurven muß auf das Original verwiesen werden. (Mh. Chem. 70. 104—12. März 1937. Graz, Univ.)

CORTE.

Marie Freymann, Vergleich der infraroten Absorptionsspektren und der Ramanspektren einiger primärer, aliphatischer und aromatischer Amine. Untersucht wurden die Absorptionsspektren im Bereich von 0,8—1,2 μ der folgenden Amine: *Methylamin, Propylamin, Butylamin, Isobutylamin, Amylamin, Isoamylamin, Benzylamin, Anilin u. Monomethylanilin.* Es wurde gefunden, daß die der Gruppe NH zuzuschreibende Absorptionsbande aus drei Komponenten, einer starken u. zwei schwachen besteht. Die Lage u. die Intensität der Komponenten bleibt, mit Ausnahme des in wss. Lsg. untersuchten Methylamins innerhalb einer homologen Serie konstant. Die Komponenten der NH-Bande der aromat. Amine sind gegenüber denen der aliphat. Amine nach höheren Frequenzen zu verschoben) ähnlich wie bei den Ramanspektren. Das Spektr. des Benzylamins ist beinahe ident. mit dem der aliphat. Amine, welche Ähnlichkeit in dem chem. Verh. beobachtet worden ist. — Bei einem Vgl. der Spektren des Butylamins u. des Benzylamins zeigte sich, daß sich die NH-Bande nach höheren Frequenzen zu verschiebt, wenn man die Amine verdünnt. (C. R. hebdomadaire des Séances Acad. Sci. 202. 1674—76. 18/5. 1936.)

GOTTFRIED.

M. Freymann, R. Freymann und P. Rumpf, Absorptionsspektren im nahen Infrarot und Ramanspektren von Stickstoffderivaten. I. Verschleiender Einfluß des 4-koodinierten Stickstoffs. Von einer großen Anzahl von Stickstoffderiv. wurde das Infrarotspektr. aufgenommen. Ganz allg. ergab sich hierbei, daß bei allen Aminen u. Amiden, die im Mol. die NH₂- oder NH-Gruppe haben bei etwa 1,04 μ die NH-Bande auftritt. Bei allen Substanzen jedoch, in denen der Stickstoff Viererkoordination besitzt tritt die Bande nicht mehr auf. Bei folgenden Substanzen wurde die Bande beobachtet: NH₃, C₆H₅NH₂, (C₂H₅)₂NH, NH₂OH, NH₂CH₂COONa, NH₂(CH₂)₂SO₃Li, CH₃·C₆H₄·SO₂NHNa, N₂H₄, NH₂(CH₂)₂NH₂, C₆H₅NH·NH₂, NH₂CONH₂, HCONH₂, CH₃CONH₂; nicht beobachtet wurde sie bei NH₄Cl, NH₄NO₃, (NH₄)₂SO₄, CH₃COONH₄, C₂O₄(NH₄)₂, NH₂OH·HCl, NH₂·NH₂·2HCl, Diaminophenolchlorhydrat, den Kobaltiamminen Cl₃[Co(NH₃)₅H₂O], 3{SO₄[Co(NH₃)₅Cl]}·2H₂SO₄, {(SO₄)₃[Co(NH₃)₅H₂O]}·3H₂O u. den Cupriamminen Cl₂[Cu(NH₃)₄] u. SO₄[Cu(NH₃)₄]. — Dasselbe Phänomen tritt im Ramanspektr. auf. (J. Physique Radium [7] 7. 30—36. 1936.)

GOTTFRIED.

M. Freymann und R. Freymann, Absorptionsspektren im nahen Infrarot und Ramanspektren von Stickstoffderivaten. II. Vergleichende Untersuchung verschiedener Amine. Wie einer der Vff. früher gefunden hatte (vgl. vorst. Reff.), treten im nahen Infrarotspektr. der aliphat. Amine eine starke NH-Absorptionsbande bei 10450 Å auf u. zwei schwächere bei 10168 Å u. 10064 Å. Bei primären aromat. Aminen treten zwei NH-Banden auf, eine starke bei ~10290 Å u. eine schwächere bei ~10000 Å. Durch den Einfl. der doppelten Bindungen des aromat. Ringes tritt demnach eine Verschiebung der Banden nach höheren Frequenzen zu ein, jedoch nur dann, wenn die NH₂-Gruppe direkt am Ring sitzt (Anilin); bei Benzylamin tritt keine Verschiebung ein. Bei sek. aliphat. Aminen existiert eine starke Bande bei 10500 Å u. eine weitere deutlich bei 10750 Å. Bei sek., aromat. Aminen tritt nur eine Bande auf, die gegenüber der ersten aliphat. Bande um 200—300 Å nach höheren Frequenzen zu verschoben ist; die Bande bei 10750 Å tritt nicht auf. Eine 30%ige wss. Monomethylaminlsg. zeigt eine NH-Bande, die gegenüber der der reinen Substanz um etwa 30 Å nach höheren Frequenzen verschoben ist. Dieselbe Verschiebung tritt bei Verdünnung mit CCl₄ oder durch Erhitzen der Substanzen auf. Weiter wurden die Absorptionsspektren von Pyrrol u. Piperidin aufgenommen. Es folgt ein Vgl. der Infrarotspektren mit den entsprechenden Ramanspektren. (J. Physique Radium [7] 7. 476—80. Nov. 1936.)

GOTTFRIED.

M. Freymann und M. R. Freymann, Absorptionsspektren im nahen Infrarot und Ramanspektren von Stickstoffderivaten. III. Chelatphänomen und Verknüppungsphänomen (dissimilation) für Stickstoff in Viererkoordination. (II. vgl. vorst. Ref.) Vff. haben festgestellt, daß in dem Infrarotspektr. der prim. u. sek. Amine u. der nichtsubstituierten Amide die sogenannte NH-Bande mit starker Intensität auftritt, während sie in den monosubstituierten Amiden von der Form RCONHR' (R' \neq H) nur mit sehr geringer Intensität erscheint. Außerdem wurde festgestellt, daß durch den Einfl. der

C=O-Gruppe die Bande nach höheren Frequenzen zu verschoben ist. Den Grund für die schwache Intensität der NH-Bande bei den monosubstituierten Amiden sehen die Vff. in einer Art von Chelatwirkung. Überhaupt nicht tritt die NH-Bande auf bei allen den Verbb., in denen der Stickstoff Viererkoordination besitzt, z. B. NH_4Cl , Kobaltamine, Chlorhydrate von Aminen usw. Die gleichen Verhältnisse finden sich in den Ramanspektren wieder. Zur Erklärung der Chelatwrkg. wird zunächst die Hypothese von SIDGWICK diskutiert u. verglichen mit einer Erklärung, die basiert auf der Ggw. von Monoelektronenbindungen. Für die folgenden Substanzen werden in einer Tabelle die Infrarotfrequenzen mit ihren Intensitäten angegeben: $\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_2$, $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_2\text{NH}_2$, $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{NH}$, *Piperidin*, HCONH_2 , CH_3CONH_2 , $\text{C}_6\text{H}_5\text{CONH}_2$, $\text{C}_6\text{H}_5\text{NHCOC}_2\text{H}_5$, $\text{C}_6\text{H}_5\text{NHCOC}_4\text{H}_9$, $\text{C}_6\text{H}_5\text{CONHC}_4\text{H}_9$, $\text{C}_6\text{H}_5\text{CONHC}_6\text{H}_5$, $\text{C}_6\text{H}_5\text{C} \begin{smallmatrix} \text{OC}_2\text{H}_5 \\ \text{NH} \end{smallmatrix}$.

Daß die Chelatwrkg. auf die C=O-Gruppe zurückzuführen ist, beweist das starke Auftreten der Bande bei $\text{C}_6\text{H}_5\text{C} \begin{smallmatrix} \text{OC}_2\text{H}_5 \\ \text{NH} \end{smallmatrix}$ bei der die C=O-Bindung ersetzt ist durch den Komplex $\text{C}—\text{OC}_2\text{H}_5$. (J. Physique Radium [7] 7. 506—10. Dez. 1936.) GOTTFR.

B. Trumpy, *Über das Streuspektrum von CD_2Br_2* . Es wurde das Ramanspekt. von CD_2Br_2 aufgenommen. Vgl. mit dem Spektr. des CH_2Br_2 ergab, daß die Isotopenverschiebungen der Frequenzen beim Übergang von der H- zur Deuteriumverb. deutlich bemerkbar sind. Diese Verschiebung der Frequenzen wird kurz diskutiert. (Z. Physik 100. 250—52. 1936. Bergen, Inst. f. Geophysik.) GOTTFRIED.

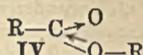
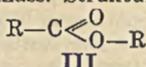
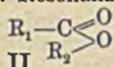
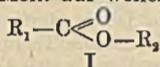
R. W. Wood, *Die Ramanspektren von Deuterioparaldehyd und Paraldehyd*. Das Ramanspekt. von Deuterioparaldehyd wird mitgeteilt. Gleichzeitig wird eine Neuaufnahme des Ramanspekt. von gewöhnlichem Paraldehyd ausgeführt, welche eine größere Reihe von Linien ergibt, die von früheren Autoren nicht beobachtet wurden. Die verwendete Ramanapp. wird eingehend beschrieben. (J. chem. Physics 5. 287—89. Mai 1937. Baltimore, Md., John Hopkins Univ.) REITZ.

V. N. Thatte und **D. Y. Askhedkar**, *Ramanspektren einiger organischer Säuren und ihrer Derivate im geschmolzenen Zustande*. (Vgl. C. 1937. I. 19.) Es wurden die Ramanspektren der folgenden Substanzen im geschmolzenen Zustand aufgenommen: *Natriumacetat*, *Monochloressigsäure*, *Dichloressigsäure*, *Trichloressigsäure*, *Citronensäure* u. *Benzoesäure*. Vgl. der erhaltenen Spektren mit denen derselben Stoffe in wss. Lsg., bzw. bei der Benzoesäure in verschied. Lösungsmitteln ergaben nur sehr geringe Änderungen für die Beträge der intensiven Verschiebungen. Es hat daher den Anschein, daß die Zustandsänderungen u. die damit verbundene Temp.-Änderung die Werte für die mol. Schwingungsfrequenzen nicht wesentlich verändert. (Z. Physik 100. 456—62. 1936. Nagpur, Indien.) GOTTFRIED.

Robert Kremann und **Otto Fruhwirth**, *Über die dielektrische Polarisierung binärer Gemische und den Zusammenhang mit den Konstitutionsmöglichkeiten derselben*. Zunächst werden die verschied. Möglichkeiten des wechselseitigen Aufeinanderwirkens der beiden Komponenten von bin. Gemischen erörtert. Es wird gezeigt, daß sich die Struktur solcher Gemische an Hand der Werte der Orientierungspolarisation besser erkennen u. bei Konzentrationsänderungen verfolgen läßt als aus anderen physikal. Eigg. (z. B. aus den Dampfdrucken, der Mol.-Refr., inneren Reibung, Mischungswärme, dem Mol.-Vol.). Folgende Fälle werden hinsichtlich der Wechselwrkg. der beiden Komponenten unterschieden u. an Hand bekannter u. zum Teil noch veröffentlichter Messungen der Mol.-Polarisation eingehend diskutiert: 1. beide Komponenten sind unipolar, 2. eine Komponente unipolar, die andere polar, aber nicht assoziiert, 3. eine Komponente unipolar, die andere polar u. assoziiert (hier wird bes. ausführlich auf die Alkohole eingegangen), 4. beide Komponenten polar u. nicht assoziiert, 5. beide Komponenten polar, eine assoziiert, die andere nicht assoziiert, 6. beide Komponenten polar u. assoziiert (hier wird auch auf die Bldg. einer Verb. aus beiden Komponenten eingegangen, z. B. Allylsenfol-Piperidin). (Österr. Chemiker-Ztg. 40. 226—34. 20/5. 1937. Graz, Univ., Inst. f. theoret. u. physik. Chem.) FUCHS.

Ralph J. B. Marsden und **L. E. Sutton**, *Beweis für wellenmechanische Resonanz in der Carbonsäureester- und der Lactongruppe durch elektrische Dipolmomente*. Aus den Momenten von Dimethyläther u. Aceton berechnen sich für die beiden extrem möglichen Konfigurationen der Carbonsäureestergruppe die Momente 1,53 für die trans-Form I (bei der die Alkylgruppen soweit wie möglich voneinander entfernt sind) u. 3,53 für die cis-Form II (bei der die Alkylgruppen so nahe wie möglich aneinander treten). Da das beobachtete Moment der Carbonsäureester 1,67 beträgt, so sollte die

Carbonsäureestergruppe sehr stark angenähert die Konfiguration I besitzen. Dieser Beweis wird dadurch vollständig, daß Vff. fanden, daß γ -Butyrolacton, in dem die Estergruppe in cis-Stellung fixiert ist, das Moment 4.12 besitzt, also ein noch höheres Moment als sich für die cis-Form der Carbonsäureestergruppe berechnet. ZAHN (C. 1932. II. 3546) hat gezeigt, daß die Momente mehrerer Carbonsäureester im Gebiet von 140 — 190° u. bis zu Temp. von 243° temperaturunabhängig sind, u. damit, daß die Moll. sich nicht merklich aus einer festen Konfiguration herausdrehen. ZAHN (C. 1935. II. 671) u. SUTTON (C. 1935. II. 672) nahmen daher an, daß die Starrheit der Moll. auf wellenmechan. Resonanz der klass. Struktur III mit einer angeregten

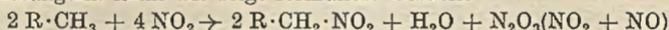


Struktur IV zurückzuführen ist, da dann die C—O-Bindung in dem „mesomeren“ Mol. teilweise den Charakter einer Doppelbindung besitzt u. eine Rotation um sie als Achse somit verhindert wird. Ein derartiger Effekt verursacht jedoch nur, daß das Mol. entweder die cis- oder die trans-Lage einnimmt, ohne jedoch eine Lage zu begünstigen. Diese Bevorzugung einer Konfiguration wird dagegen durch die elektrost. Kräfte bedingt. Um die Richtigkeit dieser Annahme zu prüfen, ziehen Vff. die ϵ -Lactone heran, bei denen die Lactonestergruppe nicht mehr durch den Ring in der cis-Konfiguration festgehalten wird, sondern in gewisser Weise frei nach der trans-Konfiguration hin rotieren kann. Unter alleiniger Berücksichtigung von elektrost. u. Valenzbeugungsenergien sollte ein ϵ -Lacton ein Moment von 2,7 oder kleiner besitzen. Kommen dagegen durch die oben angenommene Resonanz oder Mesomerie Torsionsenergien hinzu, so sollte das Moment dem Wert von 4,1 für das γ -Lacton nahekommen. Für β,ζ -Dimethyl- ϵ -octolacton fanden nun Vff. das Moment 4,33, also ein um 0,21 größeres Moment als für γ -Butyrolacton; somit wird das Mol. in der cis-Konfiguration festgehalten. Die einzige Torsionsenergie, die von der richtigen Art u. Größe ist, um eine derartige Erscheinung hervorzurufen, ist die, die durch Resonanz oder Mesomerie entsteht. Es kann also daraus gefolgert werden, daß sowohl die Fixierung der Ester als auch die der Lactone hauptsächlich durch diese Erscheinung hervorgerufen wird. Resonanz verbunden mit Mesomerie kann die Größe u. die Richtung des Moments eines Mol. anormal machen. Bei den Estern u. den Lactonen sind die berechneten Momente für die cis- u. die trans-Form 1,53 u. 3,53, während die beobachteten Momente 1,7—1,9 u. 4,2 sind, also um 0,17—0,37 u. 0,69 von den berechneten abweichen. Es besteht also eine, wenn auch kleine Abnormalität bei der Estergruppe, u. eine größere bei der Lactongruppe. Die wahren mesomeren Momente sind wahrscheinlich größer als diese Werte, da der Einfl. gegenseitiger Induktion zwischen der Carbonyl- u. der Äthergruppe, der nicht in Rechnung gesetzt wurde, die berechneten Momente verkleinert, u. da die Richtung des mesomeren Moments nicht mit der Richtung des Gesamtmoments der Ester- bzw. Lactongruppe zusammenfällt. Vff. berechnen, daß die Struktur IV für den Aufbau des Mol. nur $\frac{1}{12}$ so wichtig ist wie die klass. Struktur. Es gilt also hier ähnliches wie für die angeregten Strukturen in monosubstituierten Bzl.-Derivaten. Auch die Resonanzenergie in der Estergruppe, die 17—28 Cal. beträgt, ist von ähnlicher Größenordnung wie bei den Bzl.-Derivaten. Die Unterschiede, die zwischen den Momenten einzelner aliph. Ester beobachtet worden sind, sind nach Vff. auf einfache elektrost. Induktion oder auf eine Änderung der relativen Bedeutung der angeregten Form oder auf beide Ursachen zugleich zurückzuführen. Ähnliches gilt für die Unterschiede in den Momenten aromat. Ester, doch können hier noch angeregte Strukturen, die den Bzl.-Ring einschließen, hinzukommen. Nach den Theorien von ROBINSON u. INGOLD sollte die Estergruppe in den Benzoesäureestern (I; $\text{R}_1 = \text{Ar}$) m-dirigierend u. in den Phenolestern (I; $\text{R}_2 = \text{Ar}$) o,p-dirigierend sein. Vgl. der Momente aliph. Ester mit denen der Benzoesäureester u. Phenolester führt zu Ergebnissen, die mit der ROBINSON-INGOLDschen Theorie übereinstimmen (vgl. Original). Ferner behandeln Vff. die Konfiguration der Ester der HNO_2 . Vgl. der beobachteten u. der berechneten Momente ermöglicht bisher keine Aussage über die Konfiguration, da die beobachteten Momente in der Mitte zwischen dem für die cis-Form u. dem für die trans-Form berechneten liegen. Wahrscheinlich sind die Moll. in der trans-Lage fixiert, doch ist der Anteil der angeregten Struktur so groß, daß hierdurch das Moment bis zu den beobachteten Werten vergrößert wird. — Bzgl. weiterer Einzelheiten muß auf das Original verwiesen werden. (J. chem. Soc. [London] 1936. 1383—90. Sept. Oxford, Univ., The Dyson Perrins Labor.)

CORTE.

D₂. Präparative organische Chemie. Naturstoffe.

Thadée Urbanski und **Marian Slon**, *Über die Nitrierung der Paraffinkohlenwasserstoffe mittels Stickstoffperoxyds*. (Vgl. C. 1937. I. 575.) Das l. c. beschriebene Nitrierungsverf. ist für Paraffin-KW-stoffe allg. anwendbar. Vff. haben die Nitrierung des *n*-Pentans, Hexans, Heptans, Octans u. Nonans durchgeführt. Die über den Kp. erhitzten Dämpfe wurden mit N₂O₄ gemischt u. in das auf ca. 200° gebrachte Rohr eingeführt. Die kondensierten Rk.-Prodd. wurden nach Durchleiten von Luft (Entfernung der Stickoxyde) mit W. gewaschen, über Na₂SO₄ getrocknet, KW-stoff verdampft, Gemisch der Nitroverbb. im Vakuum fraktioniert. Im allg. konnten aber nur die Mononitroderiv. mit kurzer Kette dest. werden, weil die Dinitroderiv. u. die Mononitroderiv. mit längerer Kette sich oberhalb 100° zersetzen. Die Trennung der Mono- u. Dinitroderiv. war keine vollständige. — Nach diesem Verf. werden fast ausschließlich prim. Nitroverbb. erhalten, charakterisiert durch die Bldg. von Nitrosäuren u. die Red. bis zu den Aldehyden durch Zn u. Essigsäure. Da die N-Bestimmungen die gleichzeitige Bldg. von Mono- u. Dinitroderiv. anzeigen, so kommen diesen die allg. Formeln NO₂·CH₂·[CH₂]_n·CH₃ u. NO₂·CH₂·[CH₂]_n·CH₂NO₂ zu, u. die Nitrierungsrk. kann wie folgt formuliert werden:



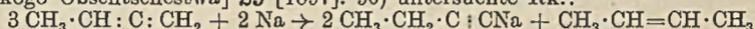
Die Ausbeuten variieren, je nach den Ausführungsbedingungen u. den Dimensionen des App., zwischen 30 u. 80% der berechneten. Das Mengenverhältnis der Mono- zu den Dinitroverbb. beträgt meistens ca. 60 : 40. Einzelheiten im Original. (C. R. hebdomadaire Acad. Sci. 204. 870—71. 15/3. 1937.)
LINDENBAUM.

E. M. Marks, **David Lipkin** und **Bernard Bettman**, *Eine verbesserte Methode zur Synthese von Isobutyläthyläther*. Nach der von CERCHEZ (C. 1928. II. 1547) angegebenen Meth. konnte Isobutyläthyläther aus Diäthylsulfat u. Mg-Isobutylat nur in ca. 30%ig. Ausbeute erhalten werden. Dagegen stieg die Ausbeute auf 70% [ber. auf (C₂H₅)₂SO₄], wenn Mg durch Na ersetzt u. in folgender Weise gearbeitet wurde: 1,25 Mol. trockener Isobutylalkohol wurden mit 0,54 At. Na versetzt u. nach Aufhören der Rk. 2³/₄ Stdn. im Ölbad auf 120—130° erhitzt. Danach wird, trotzdem noch ein Teil des Na ungelöst ist, auf 105—115° abgekühlt u. 0,5 Mol. (C₂H₅)₂SO₄ im Laufe von 2 Stdn. zugesetzt, wobei die Mischung lebhaft siedet. Nach weiterem 2-std. Erhitzen am Rückfluß wird auf Raumtemp. abgekühlt, eine gleiche Gewichtsmenge Eis u. danach verd. H₂SO₄ in geringem Überschuß zugesetzt. Der gebildete Äther wird im Dampfstrom abdest., 3-mal mit 30%ig. H₂SO₄, 2-mal mit W. gewaschen u. nach Trocknung u. 3-std. Sieden über Na-Band durch eine Fraktionierkolonne nach PODBIELNIAK (C. 1933. I. 3972) destilliert. — In verschied. Weise abgeänderte Vers.-Bedingungen führten zu geringeren Ausbeuten. (J. Amer. chem. Soc. 59. 946—47. Mai 1937. Philadelphia, Atlantic Refining Co.)
Bock.

A. Guljajewa und **T. Daugulewa**, *Die Synthese und die Eigenschaften von Divinyl- und Vinyläthyläther*. Zur Herst. von Divinyläther wurde die Meth. von RUIGH u. MAJOR (C. 1931. II. 1401) nachgeprüft u. weiter ausgearbeitet. Aus den Rückständen der Äthylenchlorhydrinsynth. wurde β,β-Dichloräthyläther (Chlorex), Kp._{20–22} 80 bis 82°, D.₂₀ 1,2095, isoliert. Zur Herst. des Divinyläthers diente ein Cu-Kolben mit Rührer u. Kühler, der mit W. von 30—35° gekühlt wurde, so daß der Divinyläther in der auf —20° gekühlten Vorlage kondensiert werden konnte. Im Kolben werden 200% gepulvertes KOH auf 220—250° erhitzt u. innerhalb 12 Stdn. 12 g Chlorex zugutropft. Außer Divinyläther bilden sich bei der Rk. CH₃·CHO, β-Chlorvinyläthyläther, 1,4-Dioxan, H₂ u. C₂H₂. Aus 225 g Chlorex wurden 52 g Leichtfraktion erhalten, welche außer Divinyläther noch CH₃·CHO enthielt, der durch Einw. von wss. NH₃ bei 0° u. W. ausgewaschen werden konnte. An reinem Divinyläther, Kp. 28—28,5°, D.₂₀ 0,7729, wurden 20 g erhalten. Die Hydrierung (Pt-Schwarz) verläuft sehr langsam, u. es findet dabei Hydrolyse des Äthers zu CH₃·CHO statt. Bei der Titration des Divinyläthers mit NH₂OH·HCl wurde eine CH₃·CHO-Menge von nur 102—103% erhalten. Die Bromide (D.₂₀ 2,0698) zers. sich bei der Destillation. Die Verb. des Divinyläthers mit Maleinsäureanhydrid ist kautschukartig, quillt in W. u. wird hart an der Luft; bei 60—70° treten vom Äther in 4 Stdn. 91,5% in Rk. mit Maleinsäureanhydrid. Reiner Divinyläther bildet mit fl. SO₂ einen käsigen weißen Nd., der sich unter Verharzung zersetzt. Bei Schütteln des Äthers mit einer CuCl₂-Lsg. in Ggw. von NH₄Cl verschwindet die Ätherschicht nach 8 Stdn.; bei der Dest. scheidet sich CH₃·CHO aus. KOH ist ohne Wrkg. auf den Äther. Mit Na reagiert Divinyläther teilweise schon in der Kälte,

voll bei 60°, unter Bldg. von $\text{CNa}:\text{CNa}$. — *Vinyläthyläther* wurde aus Glykolmonoäthyläther (Cellosolv) synthetisiert: Mit rohem P + Br_2 wird Cellosolv zu $\text{CH}_2\text{Br}\cdot\text{CH}_2\text{OC}_2\text{H}_5$ bromiert. Das Bromid (Kp. 127—128°, D.²⁰₄ 1,3987) läßt man bei 110—120° zu festem KOH zutropfen, derart, daß die Temp. der Dämpfe nicht über 40° ansteigt. Aus dem Destillat isoliert man den Vinyläthyläther, Kp. 34,5—35,5°, D.²⁰₄ 0,7609 (Ausbeute 17%). Beim Auswaschen der KOH aus dem Kolben bleibt *Diäthylenglykoldiäthyläther* als schweres Öl, Kp. 184—186°, D.²⁰₄ 0,9010, zurück. Titration des Vinyläthyläthers mit $\text{NH}_2\text{OH}\cdot\text{HCl}$ ergibt 56—57% $\text{CH}_3\cdot\text{CHO}$. Die Bromide haben D.²⁰₄ 1,7277. Mit *Maleinsäureanhydrid* reagieren in 2 Stdn. bei 60—70° 98,2% des Äthers; die Additionsverb. ist ein in A. lösl. Öl, aus der Lsg. scheiden sich Krystalle, F. 115 bis 120°, aus. Mit fl. SO_2 verwandelt sich der Äther in ein dunkles Harz. Bldg. von $\text{CH}_3\cdot\text{CHO}$ bei Einw. von Cu_2Cl_2 -Lösung. Mit Na reagiert der Äther langsam bei 60°. (Caoutchouc and Rubber [russ.: Kautschuk i Resina] 10. Nr. 1. 49—52. 1/1. 1937.) SCHÖNF.

A. Gul'ajewa und T. Daugulewa, *Die Synthese von Methylallen und seine Eigenschaften*. Methylallen wurde aus der Butylfraktion der Divinylsynth. nach LEBEDEV hergestellt. Nach Auswaschen der Aldehyde bleibt die aus Butyl- u. Crotonylalkohol bestehende Fraktion, Kp. 117—118°, zurück. Sie wurde bromiert u. das Gemisch von $\text{C}_4\text{H}_9\text{OH}$ u. Monobrombutanol vom Dibrombutanol im Vakuum abdestilliert. Zum Gemisch von Dibrombutanol u. rotem P wurde tropfenweise Br_2 zugegeben u. 1 Stde. erhitzt. Das erhaltene *Tribrombutan* hat Kp.₁₃ 100—101°, D.⁰₁₃ 2,2256, D.²⁰₁₃ 2,1908; schwere Fl.; Ausbeute 60—65%. Die Abspaltung des HBr erfolgte durch Zugabe des Bromids zu festem KOH, zuerst ohne Erwärmen, dann unter Erwärmen auf 120—130°. Das gebildete *2,3-Dibrombuten* hat Kp.₁₂ 68—70°; Ausbeute 55—60%. Durch Einw. von Zn in wss.-alkoh. Medium wurde aus dem Dibrombuten *Methylallen* erhalten; Ausbeute 85%; Kp. 10—10,5°. *Tetrabromid*, Kp.₁₄ 128—130°; D.²⁰₄ 2,5085. Erstarrt bei —45° u. schm. wieder bei —2°. Die Hydrierung des Methylallens verläuft langsam. Methylallen wird durch konz. H_2SO_4 verharzt. Cu_2Cl_2 -Lsg. ist ohne Einw., ebenso Diazoaminobenzol. Mit fl. SO_2 Bldg. eines weißen käsigem Nd.; langsame Rk. mit alkoh. SO_2 . Wird bei 60—70° nur schwach polymerisiert; bei 175° waren nach 6 Stdn. 41,4% polymerisiert. Mit Maleinsäureanhydrid reagierten in 20 Stdn. nur 3,4% des Methylallens. Mit Na reagiert Methylallen bereits in der Kälte, vollständig bei 60° unter Bldg. von *Äthylacetylen-Na*. Letzteres geht unter Ä. bei Einw. von CO_2 in das Na-Salz der *Äthylacetylen-carbonsäure* über (Kp.₂₈₋₃₀ 126—127°, F. 47,5—48°). Die von JOZITSCH (J. d. russ. physik.-chem. Ges. [russ.: Shurnal Russkogo Fisiko-Chimitscheskogo Obschestwa] 29 [1897]. 90) untersuchte Rk.:



konnte quantitativ bestätigt werden. 9,5 g Methylallen wurden nach 4-std. Erhitzen mit 2,7 g Na auf 60° in $\text{C}_2\text{H}_5\text{C}:\text{CNa}$ verwandelt. Aus dem Rk.-Prod. wurden 3,1 g eines KW-stoffs abdest., der ein Bromid, D.²⁰₄ 1,7652, lieferte u. sich als *Pseudobutylen* (D.²⁰₄ 1,777) erwiesener. Bei Einw. von Na auf Methylallen bildet sich also Pseudobutylen in einer $\frac{1}{3}$ des Methylallens entsprechenden Menge. Die Rk. wurde zur Methylallenbest. in Lsg. verwertet. In äther. Lsg. reagiert aber Methylallen nur unvollständig mit Na. (Caoutchouc and Rubber [russ.: Kautschuk i Resina] 10. Nr. 1. 53—56. 1/1. 1937.) SCHÖNFELD.

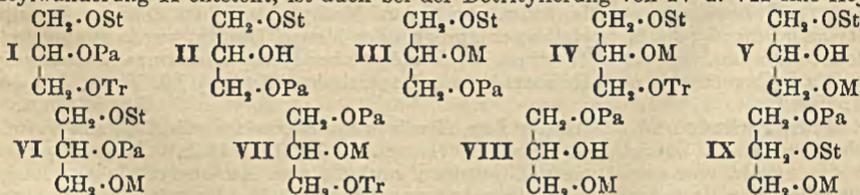
P. E. Verkade und J. van der Lee, *Synthese von Glyceriden mit Hilfe von Tritylverbindungen*. II. *Zweisäurige Glyceride*. (I. vgl. C. 1936. I. 1848.) Ausgangspunkt für die Synth. von zweisäurigen Glyceriden sind die von Acetonglycerin aus leicht zugänglichen α -Monoglyceride I. Diese setzen sich mit 1 Mol Tritylchlorid in Ggw. von Pyridin oder Chinolin in guter Ausbeute zu den Monotritylverb. II um. Die Verb. II geben wiederum bei der Acylierung Diacylmonotritylverb. III. Die Verb. II entstehen auch aus Monotritylglycerin (F. 109—110°) u. Acylchloriden in Ggw. von Chinolin in Chlf.; als Nebenprodd. treten Diacylmonotritylverb. IV auf, die man auch durch weitere Acylierung der Verb. II erhält. — Bzgl. der Konst. wird vorausgesetzt, daß während der Tritylierung u. Acylierung keine Wanderung von schon im Mol. anwesenden Trityl- oder Acylresten eintritt. — Bei der Detritylierung der Verb. III

$\text{CH}_2\cdot\text{O}\cdot\text{Ac}$	$\text{CH}_2\cdot\text{O}\cdot\text{Ac}$	$\text{CH}_2\cdot\text{O}\cdot\text{Ac}$	$\text{CH}_2\cdot\text{O}\cdot\text{Ac}$	$\text{CH}_2\cdot\text{O}\cdot\text{Ac}$
I $\text{CH}\cdot\text{OH}$	II $\text{CH}\cdot\text{OH}$	III $\text{CH}\cdot\text{O}\cdot\text{Ac}'$	IV $\text{CH}_2\cdot\text{O}\cdot\text{Ac}$	V $\text{CH}\cdot\text{OH}$
$\text{CH}_2\cdot\text{OH}$	$\text{CH}_2\cdot\text{OTr}$	$\text{CH}_2\cdot\text{OTr}$	$\text{CH}_2\cdot\text{OTr}$	$\text{CH}_2\cdot\text{O}\cdot\text{Ac}'$

erfolgt Wanderung eines Acyls aus der β - in eine α -Stellung unter Bldg. von V; man erhält also z. B. sowohl α -Stearyl- β -palmityl- γ -tritylglycerin als auch α -Palmityl-

β -stearyl- γ -tritylglycerin dasselbe α -Stearyl- γ -palmitylglycerin. — Zur Darst. von *Acetonglycerin* schüttelt man 100 g wasserfreies Glycerin 12 Stdn. mit 550 ccm 1% konz. H_2SO_4 enthaltendem Aceton u. 40 g geglühtem u. gepulvertem Na_2SO_4 , entfernt H_2SO_4 durch Schütteln mit überschüssigem MgO , saugt ab u. fraktioniert unter Zusatz von etwas MgO , zweckmäßig unter Anwendung eines langen VIGREUX-Aufsatzes. Kp.₁₁ 80,8°. Bei der Darst. der α -*Monoglyceride* nach FISCHER, BERGMANN u. BÄRWIND (Ber. dtsh. chem. Ges. 53 [1920]. 1589) kann man die als Zwischenprodd. erhaltenen Acetonverbb. der Monoglyceride roh weiter verarbeiten; die Ausbeute steigt beträchtlich, z. B. bei α -*Monolaurin* (F. 62—62,5°) auf über 80%, bei α -*Monostearin* (F. 81—81,5°) auf ca. 90%, bezogen auf Fettsäure. — α -*Stearyl- γ -tritylglycerin*, $C_{40}H_{86}O_4$, aus α -Monostearin, Tritylchlorid u. Chinolin auf dem W.-Bad oder aus Monotritylglycerin u. Stearylchlorid u. Chinolin in Chlf. bei gewöhnlicher Temp. Krystalle aus A. oder PAe., F. 66,5—67°. Gibt mit HCl in Ä. wieder α -Monostearin. α -*Palmityl- γ -tritylglycerin*, $C_{38}H_{82}O_4$, aus α -Monopalmitin, Tritylchlorid u. Chinolin auf dem W.-Bad. Krystalle aus A., F. 61,5—62°. α,β -*Distearyl- γ -tritylglycerin*, $C_{68}H_{140}O_5$, aus Monotritylglycerin oder aus α -Stearyl- γ -tritylglycerin, Stearylchlorid u. Chinolin in Chlf. bei gewöhnlicher Temp. Krystalle aus A. + Aceton, F. 48—49°. α -*Stearyl- β -palmityl- γ -tritylglycerin*, $C_{66}H_{138}O_5$, aus α -Stearyl- γ -tritylglycerin, Palmitylchlorid u. Chinolin in Chloroform. Krystalle aus absol. A. + Chlf., F. 37—37,5°. α -*Palmityl- β -stearyl- γ -tritylglycerin*, $C_{66}H_{138}O_5$, aus α -Palmityl- γ -tritylglycerin, Stearylchlorid u. Chinolin in Chloroform. Krystalle aus Aceton + Ä., F. 57—57,5°, wurde bisweilen in einer instabilen Form, F. 45—46°, erhalten. α -*Stearyl- γ -palmitylglycerin*, $C_{37}H_{76}O_3$, aus den beiden vorangehenden Verbb. beim Sättigen der Lsgg. in PAe. mit HCl. Krystalle aus Ä. oder aus Ä. + A., F. 71—71,5°. Ein von BOUGAULT u. SCHUSTER (C. 1935. II. 1988) mit dieser Konst. beschriebenes Präp. (F. 45—46°) war wohl nicht einheitlich. (Recueil Trav. chim. Pays-Bas 55. 267—77. 1936.) OSTERTAG.

P. E. Verkade, J. van der Lee und W. Meerburg, *Synthese von Glyceriden mit Hilfe von Tritylverbindungen*. III. *Dreisäurige Glyceride*. (II. vgl. vorst. Ref.) Es sind bisher nur wenig Verff. zur Synth. von dreisäurigen Glyceriden (z. B. III) bekannt geworden. Das Verf. von GRÜN u. v. SKOPNIK (Ber. dtsh. chem. Ges. 42 [1909]. 4750) liefert keine reinen Produkte. Auch die von GRÜNS Mitarbeitern WOHL (Dissertat. Techn. Hochsch. München 1927) u. KIRCH (Dissert. Dresden 1928) ausgearbeiteten Verff. sind wahrscheinlich nicht ganz einwandfrei. Das von BERGMANN (Hoppe-Seyler's Z. physiol. Chem. 137 [1924]. 27) zur Synth. von α -Acetyl- β -[p-nitrobenzoyl]- γ -benzoylglycerin benutzte Verf. konnte anscheinend nicht auf Derivv. natürlicher Fettsäuren übertragen werden. Vff. konnten Glyceride vom Typ III sehr leicht durch Einw. von Acylchloriden auf zweisäurige Glyceride (vgl. vorst. Ref.) in Ggw. von Chinolin oder Pyridin erhalten. Ebenso wie bei der Detritylierung von I, wobei unter Acylwanderung II entsteht, ist auch bei der Detritylierung von IV u. VII eine Acyl-



[M = $n-C_{15}H_{35} \cdot CO$ Pa = $n-C_{15}H_{31} \cdot CO$ St = $n-C_{17}H_{35} \cdot CO$ Tr = $(C_6H_5)_3C$] wandern unter Bldg. von V u. VIII anzunehmen. Dies folgt auch aus der Tatsache, daß die von V u. VIII aus synthetisierten dreisäurigen Glyceride VI u. IX nicht nur unter sich, sondern auch von III verschied. sind. Die einzelnen Phasen der Synth. verlaufen sehr glatt. — α -*Stearyl- β -myristyl- γ -tritylglycerin*, $C_{64}H_{132}O_5$ (IV), aus α -Stearyl- γ -tritylglycerin, Myristylchlorid u. Chinolin in Chlf. bei gewöhnlicher Temperatur. Krystalle aus Aceton + A., F. 43,5—44°. α -*Palmityl- β -myristyl- γ -tritylglycerin*, $C_{62}H_{130}O_5$ (VII), aus α -Palmityl- γ -tritylglycerin, Myristylchlorid u. Chinolin in Chloroform. Krystalle aus Aceton + A. + W., F. 27—28°. α -*Stearyl- γ -myristylglycerin*, $C_{35}H_{70}O_3$ (V), aus IV u. HCl-Gas in kaltem Äthyläther. Krystalle aus Ä. + A. oder aus PAe., F. 66—66,5°. α -*Palmityl- γ -myristylglycerin*, $C_{33}H_{66}O_3$ (VIII), analog aus VII. Krystalle aus Ä. + A. oder aus PAe., F. 63,5—64°. — α -*Stearyl- β -myristyl- γ -palmitylglycerin*, $C_{61}H_{130}O_5$ (III), aus II, Myristylchlorid u. Chinolin in Chloroform. Krystalle

aus Bzl. + A., F. 59,5—60°, wurde bisweilen in einer labilen Modifikation, F. 55—56° u. einer noch niedriger schm. Form erhalten. α -Stearyl- β -palmityl- γ -myristylglycerin, C₅₁H₉₈O₆ (VI), aus V, Palmitylchlorid u. Chinolin in Chloroform. Krystalle aus PAo. oder Bzl. + A., F. 58,5—59°. α -Palmityl- β -stearyl- γ -myristylglycerin, C₅₁H₉₈O₆ (IX), aus VIII, Stearylchlorid u. Chinolin in Chlf.; Anwendung sorgfältig getrockneter Ausgangsmaterialien ist hier noch wichtiger als bei der Darst. der Isomeren; Stearylchlorid darf nur in geringem Überschuß verwendet werden. Krystalle aus Bzl. + A., F. 58,5 bis 59°. — Die Isomeren III, V u. IX unterscheiden sich kaum im F., geben aber gemischt deutliche Depression. (Recueil Trav. chim. Pays-Bas 56. 365—74. 15/3. 1937.)

OSTERTAG.

P. E. Verkade, J. van der Lee und W. Meerburg, *Über β -tritylierte Glycerinderivate*. (Vgl. vorst. Ref.) Vff. beschreiben die Darst. von α -Stearyl- β , γ -ditritylglycerin u. von Tritytritylglycerin. Die leichte Bldg. dieser β -tritylierten Glycerinderiv. beweist erneut, daß Tritylchlorid keineswegs, wie z. B. VALENTIN (C. 1937. I. 2160) auf Grund einer offenbar nicht richtig ausgelegten Arbeit von HELFERICH u. BECKER (Liebigs Ann. chem. 440 [1924]. 1) annimmt, als spezif. Reagens auf prim. OH-Gruppen in mehrwertigen Alkoholen angesehen werden kann, wenn auch in den vorliegenden Fällen sek. OH-Gruppen langsamer reagieren als primäre. Bei Konst.-Bestimmungen mit Hilfe von Tritylverb. ist also Vorsicht geboten (vgl. auch HOCKETT u. HUDSON, C. 1934. II. 422). Vorgefaßte Meinungen über die Konst. eines im Laufe einer Synth. oder Konst.-Best. dargestellten Tritylderiv. einer Polyoxyverb. sind nicht am Platze; in solchen Fällen muß ein Beweis für die Konst. der Tritylverb. erbracht werden. Diese Warnung erscheint notwendig, weil auch in neueren Arbeiten trotz der Befunde von HOCKETT u. HUDSON mit unbewiesenen Annahmen über die Konst. von Tritylverb. gearbeitet wurde. — α -Stearyl- β , γ -ditritylglycerin, C₆₉H₇₀O₃, aus α -Monostearin, Tritylchlorid u. Chinolin auf dem Wasserbad (10 Stdn.) oder aus α -Stearyl- γ -tritylglycerin u. Tritylchlorid in Chinolin bei längerem Aufbewahren. Ausbeute 57 bzw. 51%. Krystalle aus absol. A. + Aceton, F. 83,5—84°. β -Stearyl- α , γ -ditritylglycerin, aus α , γ -Ditritylglycerin, Stearylchlorid u. Chinolin in Chlf. bei gewöhnlicher Temperatur. Krystalle aus absol. A. + Aceton oder aus PAe., F. 83—84°, gibt mit der vorigen Verb. F.-Depression. Wird öfters auch in niedrigerschw. Formen erhalten, die beim Aufbewahren oder Erwärmen in die Form vom F. 83—84° übergehen. α , γ -Ditritylglycerin, aus wasserfreiem Glycerin u. 2 Mol Tritylchlorid in Pyridin auf dem Wasserbad. Ausbeute bis 85%. Krystalle aus absol. A. oder Bzl., F. 177—178° (metastabile Form), einmal wurde 181—182° beobachtet. *Tritytritylglycerin*, C₆₀H₅₀O₃, aus dem vorigen u. 1 Mol Tritylchlorid in Chinolin auf dem Wasserbad (7 Stdn.). Ausbeute 64%. Nadeln mit $\frac{1}{2}$ CHCl₃ aus Chlf. oder aus Chlf. + Ä., Krystalle mit 1 C₆H₆ aus Bzl. + Ä., F. 196—197°. Der Krystallchloroform ist ziemlich fest, das Krystallbenzol ziemlich lose gebunden; die lösungsmittelfreie Substanz nimmt $\frac{1}{2}$ CHCl₃, 1 CCl₄ oder 2 C₆H₆ aus dem Dampf der betreffenden Lösungsmittel auf. (Recueil Trav. chim. Pays-Bas 56. 613—22. 15/6. 1937. Rotterdam, Nederlandsche Handels-Hoogeschool.)

OSTERTAG.

H. P. den Otter, *Derivate der Oxydationsprodukte des Glycerins*. Ziel dieser Unters. war, durch Oxydation des Glycerins eine bessere Ausbeute an Dioxyceton zu erzielen, als sie E. FISCHER u. TAFEL (Ber. dtsh. chem. Ges. 20 [1887]. 3334) erhalten haben. — Die Oxydation des Glycerins mit H₂O₂ in Ggw. von FeSO₄ in der Kälte ergab Glycerinaldehyd, Oxybrenztraubenaldehyd, Methylglyoxal, Formaldehyd, Ameisensäure u. Oxalsäure. Durch Oxydation des Glycerins mit alkal. NaOCl oder Chlorkalk in Ggw. einer Spur Co-Acetat wurde nur Formaldehyd gebildet. — Das Verf. von FISCHER u. TAFEL wurde wie folgt ausgeführt: Gemisch von 100 g Glycerin u. 600 cem W. auf 40—50° erwärmt, darin 350 g kryst. Soda gelöst, in Eis auf 10° gekühlt, auf einmal 150 g Br zugegeben, nach beendeter CO₂-Entw. (1—2 Stdn.) mit HCl angesäuert, Br mit SO₂ entfernt u. mit NaOH genau neutralisiert. Das Red.-vermögen der Lsg. (für FEHLING'sche Lsg.) entsprach 34,6 g Invertzucker. Auf Zusatz einer essigsauren Lsg. von 4-Nitrophenylhydrazin fiel *Dioxyceton-4-nitrophenylhydrazon*, C₉H₁₁O₄N₃, aus A., F. 160°, aus 2,5 g des letzteren lieferten durch Kochen mit 250 cem W. u. 1,2 g Benzaldehyd, Entfernen des letzteren durch Dampfdest., Verdampfen im Vakuum u. Behandeln mit A. u. Ä. krystallines *Dioxyceton*, bei 72—73° sinternd, F. 79—80°.

O s a z o n e s d e s G l y o x a l s. Dieselben wurden aus Glyoxal-Na-Disulfit durch Zusatz von K₂CO₃ u. dann einer essigsauren Lsg. des betreffenden Hydrazins dargestellt. — *Glyoxal-3-nitrophenylosazon*, C₁₄H₁₂O₄N₆, aus Nitrobenzol-Toluol rot, F. 292°, schwer

lösli. oder unlösli. (auch die folgenden). Mit alkoh. KOH weinrot bis rotbraun. — *-2-nitro-5-chlorphenylsazon*, $C_{14}H_{10}O_4N_6Cl_2$, himbeerrot, F. 319—320°. Mit alkoh. KOH bläulichgrün. — *-2-nitro-5-bromphenylsazon*, $C_{14}H_{10}O_4N_6Br_2$, rot, Zers. 320—325°. Mit alkoh. KOH grün. — *-4,6-dinitro-3-äthoxyphenylsazon*, $C_{18}H_{18}O_{10}N_8$, gelb, ab 320° verkohlend. Mit alkoh. KOH violett. — *-o-tolylsazon*, $C_{16}H_{18}N_4$, Darst. in CO_2 -Atmosphäre. Aus verd. A. gelb, F. 105—106°. Mit alkoh. KOH nach einiger Zeit gelblichbraun, dann rötlichbraun. — *-m-tolylsazon*, $C_{16}H_{18}N_4$, aus verd. A. bräunlichgelb, F. 125—126°. Mit alkoh. KOH dunkelblutrot. — *-p-tolylsazon*, $C_{16}H_{18}N_4$, hellgelb, F. 224° (Zers.). Mit alkoh. KOH citronengelb, dann gelblichbraun. — *-α-naphthylsazon*, $C_{22}H_{18}N_4$, aus Bzl., F. 211°. Mit alkoh. KOH rötlichbraun, dann schwarzbraun. — *-β-naphthylsazon*, $C_{22}H_{18}N_4$, F. 252°. Mit alkoh. KOH bräunlich.

Hydrazones des Dioxyacetons. *Dioxyaceton-2-nitro-5-chlorphenylhydraton*, $C_9H_{10}O_4N_2Cl$. 100 ccm einer wie oben dargestellten Dioxyacetonlsg. mit essigsaurer Lsg. von 1,5 g des Hydrazins versetzt. Aus W. gelb, F. 136°. Mit alkoh. KOH weinrot. — *-2-nitro-5-bromphenylhydraton*, $C_9H_{10}O_4N_2Br$, aus W. orangegelb, F. 155 bis 156°. Mit alkoh. KOH weinrot. — *-4,6-dinitro-3-äthoxyphenylhydraton*, $C_{11}H_{14}O_7N_4$, aus A. orangegelb, F. 124—126°. Mit alkoh. KOH kirschrot. — **Osazone des Dioxyacetons.** Darst. durch längeres Erhitzen der Dioxyacetonlsg. mit der in Essigsäure gelösten berechneten Menge des Hydrazins. — *Dioxyaceton-2-nitrophenylsazon*, $C_{15}H_{14}O_5N_6$, aus verd. A. weinrote Nadeln, F. 210°. Mit alkoh. KOH bläulichgrün, dann bräunlichgrau. — *-3-nitrophenylsazon*, $C_{15}H_{14}O_5N_6$, aus verd. A. orangegelb, F. 192°. Mit alkoh. KOH rötlichbraun. — *-4-nitrophenylsazon*, $C_{15}H_{14}O_5N_6$, rot, F. 312°, unlösli. außer in Nitrobenzol. Mit alkoh. KOH blau, dann rot. — *-2-nitro-5-chlorphenylsazon*, $C_{15}H_{12}O_5N_6Cl_2$, rot, F. 244° (Zers.). Mit alkoh. KOH blau. — *-2-nitro-5-bromphenylsazon*, $C_{15}H_{12}O_5N_6Br_2$, F. 256—258° (Zers.). Mit alkoh. KOH blaugrün. — *-4,6-dinitro-3-äthoxyphenylsazon*, $C_{10}H_{20}O_{11}N_8$, F. 296° (Zers.). Mit alkoh. KOH violett. — *-benzylsazon*, $C_{17}H_{16}O_3N_4$, aus A., ab 220° braun, F. 261° (Zers.). Mit alkoh. KOH citronengelb. — Mit mehreren anderen Hydrazinen konnten nach diesem Verf. keine Osazone erhalten werden, weil nur die CO-Gruppe in Rk. trat. Es war daher erforderlich, das Dioxyaceton zum *Oxybrenztraubenaldehyd* zu oxydieren. Dies gelang wie folgt: 250 ccm der wie oben dargestellten Dioxyacetonlsg., enthaltend 1,7 g Dioxyaceton, mit 70 g Cu-Acetat versetzt, 10 Tage unter zeitweisem Schütteln bei 20° stehen gelassen, filtriert, Cu durch H_2S gefällt, letzteres durch Luftstrom entfernt. Auf Zusatz einer Lsg. von Phenylhydrazinacetat fiel sofort *Glycerosephenylsazon*, aus Bzl., F. 131°, aus. Ausbeute ca. 58%. Wurde die Rk. im Sonnenlicht ausgeführt, so war sie schon nach 2 Tagen beendet. Vers., durch Spaltung des genannten Osazons mit Benzaldehyd, Glykose, HCl oder H_2SO_4 den freien Oxybrenztraubenaldehyd zu erhalten, waren erfolglos. — Darst. der folgenden Osazone aus der wie vorst. erhaltenen Oxybrenztraubenaldehydlsg. u. einer wss. Lsg. des betreffenden Hydrazins. — *Dioxyacetonmethylphenylsazon*, $C_{17}H_{20}ON_4$, aus wss. A. gelbe Blättchen, F. 145°. Mit alkoh. KOH keine Färbung. — *-o-tolylsazon*, $C_{17}H_{20}ON_4$, aus verd. A. rote Nadeln, F. 145—148°. Mit alkoh. KOH tief blutrot. — *-m-tolylsazon*, $C_{17}H_{20}ON_4$, orangebraunes Pulver, F. 156°. Mit alkoh. KOH gelblichbraun. — *-p-tolylsazon*, $C_{17}H_{20}ON_4$, aus verd. A. gelblichbraun, F. 167°. Mit alkoh. KOH rot. — *-diphenylsazon*, $C_{27}H_{24}ON_4$, aus verd. A. gelb, F. 241°. Mit alkoh. KOH keine Färbung. — *-benzylphenylsazon*, $C_{26}H_{26}ON_4$. Mit einer alkoh. Lsg. des Hydrazins. Aus A. rötlichgelbe Krystalle, F. 194°. Mit alkoh. KOH keine Färbung. — Die Naphthylsazone konnten nicht erhalten werden. (Recueil Trav. chim. Pays-Bas 56. 474—91. 15/4. 1937. Leiden, Univ.)

LINDENBAUM.

F. Francis, F. J. E. Collins und S. H. Piper, Die normalen Fettsäuren und einige ihrer Derivate. Es wurden bestimmt von den *n-Fettsäuren* mit gerader Kohlenstoffanzahl von 28—38 u. der Säure mit 46 Kohlenstoffen, sowie den entsprechenden *Athyl-estern, Alkoholen, Jodiden u. Dicarbonsäuren* die Netzebenenabstände, die Sinterungspunkte, die FF. u. die Wiedererstarrungspunkte. Außerdem wurden kontrolliert die schon früher (vgl. C. 1930. II. 1855) bestimmten FF. u. Netzebenenabstände der Säuren mit den geraden Kohlenstoffzahlen von 14—26. Ausführlich wird zunächst die Synth. der Substanzen u. die angewandten Methoden besprochen. — Trägt man die Netzebenenabstände gegen den C-Geh. graph. auf, so erhält man gerade Linien. Bei den Säuren tritt bei Krystallisation aus Essigsäure die C-Modifikation, bei Krystallisation aus nichtpolaren Fll. die B-Modifikation auf. In Tabellen sind die experimentellen Ergebnisse zusammengestellt. Es werden außerdem die Eigg. der Substanzen ausführlich beschrieben. Zum Schluß wird berichtet über die Sinterungspunkte u. FF.

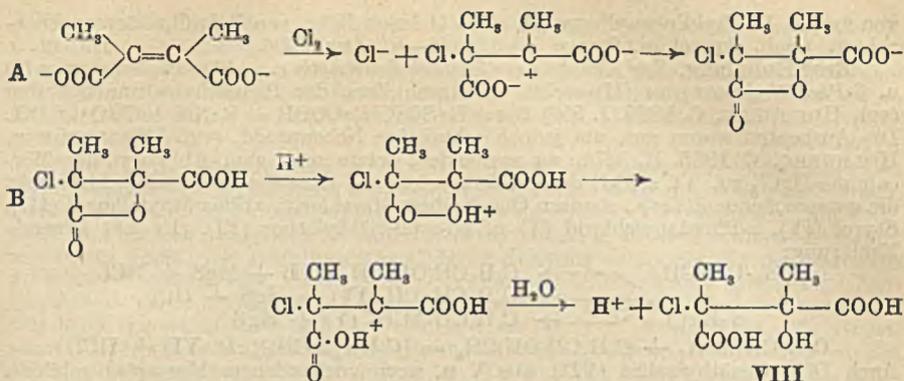
aus A., F. (korr.) 223—224°. — Das in A. lösl. Hydrochlorid (wenig) zeigte, aus A. umgelöst, F. 220—230° (Zers.). Aus Fraktion C wurde kein definiertes Prod. isoliert. — *d,l*-Milchsäureamid. Aus Milchsäureäthylester u. fl. NH_3 bei Raumtemperatur. — Hydrierungsprod. lieferte unter 20 mm die Fraktionen 60—90° (A), 90—100° (B) u. > 100° (C). Pikrate aus A u. B mit heißem A. gewaschen u. wiederholt mit heißem Eisessig extrahiert. Unlös. Teil war annähernd reines *2,3*-Dimethyltetramethylendiamindipikrat (nach II), $\text{C}_{18}\text{H}_{22}\text{O}_{14}\text{N}_8$, gelb, amorph, Zers. > 260°. *Dibenzoyl*-II, $\text{C}_{20}\text{H}_{24}\text{O}_2\text{N}_2$, aus A. Krystalle, F. (korr.) 227—228°. Das lösl. Pikrat wurde fraktioniert umkryst. u. war *N*-Propyl-*2,3*-dimethyltetramethylendiamindipikrat (nach III), $\text{C}_{21}\text{H}_{28}\text{O}_{14}\text{N}_8$, gelbe Krystalle, Zers. 237—240°. III-Chloroplatinat, $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{PtCl}_4$, Zers. 265—270°. — Fraktion B mit etwas HCl versetzt u. mit viel Ä. extrahiert. Aus der äther. Lsg. Propylenglykol, Kp. 77—79°; Bisphenylcarbamate, aus A., F. (korr.) 145 bis 146°; vgl. III. Mitteilung. — Aus Fraktion C wurde nichts erhalten. (Bull. chem. Soc. Japan 12. 121—27. März 1937. Tokio, Univ. [Orig.: engl.] LINDENBAUM.

Henry Wren und John Crawford, *Optisch-aktive Alkylbernsteinsäuren*. I. *Aufspaltung von racemischer Äthylbernsteinsäure in ihre optischen Antipoden*. Racem. Äthylbernsteinsäure wurde mit Hilfe von Chinin in die opt.-akt. Komponenten zerlegt: In der Mutterlauge bleibt *d*-Äthylbernsteinsäure, $\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}_4$. Krystalle (aus Bzl. + PAe.), F. 83,5—85°. $[\alpha]_{\text{D}}^{16,8} = +20,65^\circ$ (Aceton, $c = 3,7$). — Die linksdrehenden Krystalle werden über die Brucinsalze gereinigt. *l*-Äthylbernsteinsäure, $\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}_4$. Krystalle (aus Bzl. + PAe.), F. 83—85°. $[\alpha]_{\text{D}}^{23,8} = -20,80^\circ$ (Aceton, $c = 4,6$). (J. chem. Soc. [London] 1937. 230. Febr. Belfast, Municipal College of Technol.) ELSNER.

Henry Wren und John W. E. Haller, *Optisch-aktive Alkylbernsteinsäuren*. II. *Die stereochemische Konfiguration der symmetrischen Diäthylbernsteinsäuren*. (I. vgl. vorst. Ref.) *Symm. Diäthylbernsteinsäure* (I) vom F. 130—132° läßt sich unter geeigneten Vers.-Bedingungen mit Brucin in 2 opt.-akt. Bestandteile zerlegen. Die zweite Modifikation von I mit F. 190—192° ist demnach die Mesoform, wie auch schon aus der Darst. durch Red. von Diäthylmaleinsäure (OTTO, Liebigs Ann. Chem. 239 [1887]. 279) geschlossen werden konnte. — *d*-Diäthylbernsteinsäure, $\text{C}_8\text{H}_{14}\text{O}_4$, F. 125°. $[\alpha]_{\text{D}}^{16,24} = +34,5^\circ$ (Aceton). — *l*-Diäthylbernsteinsäure, F. 125°. $[\alpha]_{\text{D}}^{16,25} = -34,3^\circ$ (Aceton). — Mit Cinchonin verläuft die Aufspaltung weniger befriedigend. I wurde durch Kondensation von Cyanessigsäureäthylester mit Natriumäthylat u. α -Brombuttersäureäthylester zu α -Cyan- β -äthylbernsteinsäureester u. dann weiter nach folgendem Schema dargestellt: \rightarrow Na-Verb. ($+ \text{C}_2\text{H}_5\text{J}$) \rightarrow α -Cyan- α,β -diäthylbernsteinsäureäthylester, der dann mit der entsprechenden Menge Säure in sorgfältiger Weise hydrolysiert wurde (vgl. auch VERKADE, HARTMAN, C. 1934. I. 3840). Anfangs wurde versucht, vom Acetessigeste auszugehen, der sich schnell mit α -Brombuttersäureäthylester kondensiert; im weiteren Verlauf gibt diese Darst.-Meth. aber unbefriedigendere Ausbeuten als die erstgenannte. (J. chem. Soc. [London] 1937. 230—33. Febr. Belfast, Municipal College of Technol.) ELSNER.

D. Stanley Tarbell und Paul D. Bartlett, *Der Mechanismus von Additionsreaktionen. Chlor- und Brom- β -lactone aus Dimethylmalein- und Dimethylfumarsäure*. (Vgl. C. 1937. I. 828.) Die Na-Salze von Dimethylmalein- (I) u. Dimethylfumarsäure (II) geben bei der Chlorierung oder Bromierung in wss. Lsg. stereoisomere Halogen- β -lactone (III—VI), deren Ring durch verd. H_2SO_4 unter Bldg. ident. Halogenhydrinsäuren (VII, VIII) geöffnet wird; der Vorgang ist irreversibel. Diese Vers.-Ergebnisse, im Zusammenhang mit allg.-chem. Betrachtungen, schließen eine Eliminierung von I oder II zu *symm.* Dihalogendicarbonsäuren mit nachfolgender Eliminierung von Na-Halogenid aus; für den Verlauf der Rk. wird Schema A angenommen. Die Ringöffnung (Schema B) wird nicht als gewöhnliche Esterhydrolyse aufgefaßt, vielmehr wird angenommen, daß die Austauschr. zwischen dem $+$ -Ion u. W. so langsam verläuft, daß es vorher die stereochem. bevorzugte Konfiguration annehmen kann. Die Hydrolyse der Lactone im alkal. Medium verläuft unter Eliminierung des Halogens.

Versuche. *Bromdimethylmaleinsäure- β -lacton* (III), $\text{C}_8\text{H}_8\text{O}_4\text{Br}$, Anhydrid von I mit NaOH in W. neutralisieren u. einige Min. mit Bromwasser reagieren lassen; Lsg. 3-mal mit Ä. extrahieren u. ansäuern; Nd. in Ä. aufnehmen, Rückstand 4-mal aus Bzl.-PAe. krystallisieren, Aggregate derber Nadeln, F. 95—96°. — *Bromhydrinsäure* VII (*2*-Brom-3-oxobutan-2,3-dicarbonsäure, der Referent), $\text{C}_8\text{H}_8\text{O}_6\text{Br}$, voriges mit 10% H_2SO_4 bei Zimmertemp. 24 Stdn. stehen lassen, Nd. aus Essigeste-Chloroform. F. 168 bis 170°. — *Chlordimethylmaleinsäure- β -lacton* (IV), $\text{C}_8\text{H}_7\text{O}_4\text{Cl}$, analog III durch Einleiten von Cl_2 ; aus Bzl.-Petroläther, F. 92—94°. — *Chlorhydrinsäure* VIII (*2*-Chlor-3-oxy-



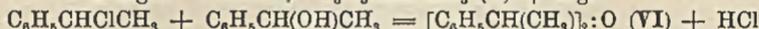
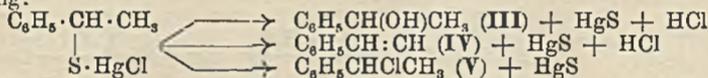
butan-2,3-dicarbonsäure, der Referent), C₆H₉O₆Cl, aus Essigester-Benzol, F. 173 bis 174° (Zers.). — 2,3-Epoxybutan-2,3-dicarbonsäure, C₆H₉O₅, aus VIII u. Ba(OH)₂ in W. bei 0° u. 12 Stdn.; im Vakuum sehr langsam einengen; Nd. (Ba-Salz) in W. suspendieren, mit n-HCl ansäuern u. mit Ä. extrahieren; Rückstand aus Essigester-Benzol, F. 158—160°. — Bromdimethylfumarsäure-β-lacton (V), C₆H₇O₄Br, analog III, aus Chloroform. F. 148—150°. Gibt bei der Hydrolyse mit H₂SO₄ VII. — Chlordimethylfumarsäure-β-lacton (VI), C₆H₇O₄Cl, F. 141—142°; wird zu VIII hydrolysiert. (J. Amer. chem. Soc. 59. 407—10. 8/2. 1937. Cambridge, Mass., Harvard Univ.) HÄNEL.

Roger Pajeau, Bromierung einiger aromatischen Verbindungen in Gegenwart von Beryllium und Äthyläther. (Vgl. C. 1936. II. 2340 u. früher.) Das bisher verwendete BeBr₂ wurde durch Be selbst ersetzt, denn dieses reagiert mit Br in Ggw. von Ä. schon bei Raumtemp. unter Bldg. von wenig beständigem BeBr₂, (C₂H₅)₂O. Die folgenden Bromierungen wurden im allg. wie folgt ausgeführt: Gemisch von 0,16 g Be, 100 g Br, 10 g absol. Ä. u. 8 g der zu bromierenden Verb. 6 Stdn. bei Raumtemp. stehen gelassen, dann wie üblich aufgearbeitet. — Aus Bzl.: *p*-Dibrombenzol. Bzl.-KW-stoffe mit 1 Seitenkette liefern Tribromderiv. (wahrscheinlich 2,4,5) ohne Angriff der Seitenkette: 2,4,5-Tribromtoluol; Tribromäthylbenzol, Kp.₁₈ 178—180°; Tribrompropylbenzol, Kp.₁₇ 185—187°; Tribromisopropylbenzol, Kp.₁₉ 181—183°; Tribromtributylbenzol, Kp.₁₈ 199 bis 201°; Tribromamylbenzol, Kp.₈₀ 233—235°. — Bei 2 Seitenketten wird der Kern völlig bromiert, wie bei den Xylenen in Ggw. von BeBr₂ (l. c.). Aus *o*-Äthyltoluol (mit 0,25 g Be u. 24 Stdn.): 3,4,5,6-Tetabrom-2-äthyltoluol, aus Ä. u. Bzl. Krystalle, F. 112°. Analog: 2,3,5,6-Tetabrom-1,4-diäthylbenzol. — Aus Diphenyl: 4,4'-Dibromdiphenyl. Diphenylmethan, Triphenylmethan, asymm. Diphenyläthan u. symm. Tetraphenyläthan lieferten klebrige Produkte. Aus Dibenzyl (mit 0,25 g Be u. 24 Stdn.): Hexabromdibenzyl (wahrscheinlich in jedem Kern 3 Br wie beim Toluol). — Aus Benzylchlorid u. Benzylidenchlorid: *p*-Brombenzylbromid u. *p*-Brombenzylidenbromid, Kp. 170 bis 171°, unter Ersatz des Cl durch Br. — NO₂ schützt die Bzl.-KW-stoffe vor der Bromierung. — Aus Phenol, *o*- u. *p*-Nitrophenol: 2,4,6-Tribromphenol, 4,6-Dibrom-2-nitrophenol u. 2,6-Dibrom-4-nitrophenol, d. h. ebenso wie mit Br allein. — Aus *o*-Kresol (mit 0,25 g Be u. 24 Stdn.): sehr wenig 3,4,5,6-Tetabromderivat. Aus *p*-Kresol: auch Tetabromderivat. Aus *m*-Kresol: Tribromderivat. — Ebenso aus den 3 Dioxybenzolen: Tetabromcatechin, Tetabromhydrochinon u. 2,4,6-Tribromresorcin. — Aus Thymol (mit 0,25 g Be u. 24 Stdn.): 2,4,5,6-Tetabrom-*m*-kresol unter Abspaltung des Isopropyls. (C. R. hebdom. Séances Acad. Sci. 204. 1202—04. 19/4. 1937.) LINDENBAUM.

Henri Muraour, Die Einwirkung von Salpetersäureestern auf Diphenylamin in Gegenwart von Katalysatoren. Ein Gemisch aus 168 g Nitrocellulose (I), 20 g Diphenylamin (II), 0,1 g Kupferacetat, 3 g KCl u. 11 Ä., das 7 Monate bei Zimmertemp. stand, gibt mit Persulfat keine Rk. auf II. Durch Eingießen in W., Trocknen des Nd. u. Extrahieren mit Bzl., wird ein Rohprod. gewonnen, aus dem *o*- u. *p*-Nitrodiphenylamin isoliert werden können. Am N nitrosierte Deriv. von II wurden nicht gefunden. Durch Verlängerung der Rk.-Dauer auf 2 Jahre können durch Farbbrk. Polynitroderiv. (III) von II festgestellt werden; die Rk.-Fl. reagieren gegen Lackmus stets neutral. Die Bldg. von III wird auch dann beobachtet, wenn I durch Tetranitropentaerythrit u. II durch *p*-Mononitrodiphenylamin ersetzt wird; dagegen wird bei Verwendung

von symm. Diäthylidiphenylharnstoff statt II keine Bldg. von Polynitrokörpern beobachtet. (Bull. Soc. chim. France [5] 3. 2240—51. Dez. 1936.) HÄNEL.

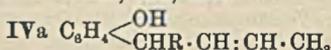
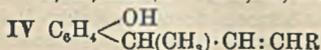
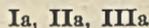
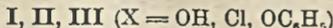
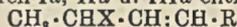
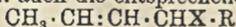
Bror Holmberg, *Zur Kenntnis der Phenäthylmercaptane*. α -Phenäthylmercaptan (I) u. β -Phenäthylmercaptan (II) stellte Vf. durch Zers. der Phenäthylsulfinessigsäuren (vgl. HOLMBERG, C. 1935. I. 557) her: $R \cdot SO \cdot CH_2 \cdot COOH = R \cdot SH + CHO \cdot COOH$. Die Ausbeuten waren gut, um jedoch schmierige Nebenprodd. (vgl. HELLSTRÖM u. HOLMBERG, C. 1935. II. 3373) zu vermeiden, setzte man zum Abfangen der Mercaptane $HgCl_2$ zu. Vf. erhielt dann *Chlorquecksilber- β -phenäthylmercaptid*, jedoch nicht die entsprechende α -Verb., sondern Quecksilbersulfidchlorid, α -Phenäthylalkohol (III), Styrol (IV), α -Phenäthylchlorid (V) u. Di- α -phenäthyläther (VI). Er gibt folgende Erklärung:



Auch Di- α -phenäthylsulfid (VII), aus V u. noch vorhandenem Mercaptid gebildet, konnte nachgewiesen werden. Es handelt sich nicht um eine spezif. Einw. des $HgCl_2$ auf die α -Phenäthylsulfinessigsäure, sondern um eine Zers. des Chlorquecksilber- α -phenäthylmercaptids bei der Darst. des Mercaptans durch W.-Dampfdest. Bei Anwendung von Mercurisulfat erhielt Vf. ähnliche Ergebnisse. IV u. V bzw. VI wurden auch ohne Mitwrgk. von Hg aus III u. verd. Mineralsäuren erhalten.

Versuche. α -Phenäthylmercaptan (I), $C_8H_{10}S$, gewonnen durch schwefelsaure W.-Dampfdest. der α -Phenäthylsulfinessigsäure, wobei Glyoxylsäure u. wenig viscosc, klebrige M. hinterblieben. Übelriechendes Öl. Kp.₁₅ 87—88°. *Quecksilbermercaptid*, $[C_6H_5CH(CH_3)S]_2Hg$, $C_{16}H_{18}S_2Hg$, aus I u. $HgSO_4$: haarfeine Nadeln aus A. F. 71—72°, nicht ganz rein. *Chlorquecksilbermercaptid*, $C_6H_5CH(CH_3)S \cdot HgCl$, C_8H_9ClSHg , aus I u. $HgCl_2$, amorph, nicht ganz rein. F. 73—75° (Schmelze dickfl.). *Disulfid* (vgl. Ber. dtsh. chem. Ges. 28 [1895]. 907), aus I u. Jod in A. Krystalle, F. 57—58°. In der Mutterlauge inakt. Form, welche nicht kryst. — Bei der W.-Dampfdest. der α -Phenäthylsulfinessigsäure mit $HgCl_2$ u. HCl erhielt man im Destillat die Prodd. III, IV, V u. VI, im Kolbenrückstand fand man Glyoxylsäure, $2HgS \cdot HgCl_2$ u. VII. Dieselben flüchtigen u. unlösl. Prodd. erhielt man bei der W.-Dampfdest. von I mit $HgCl_2$ u. HCl. Bei Verwendung von $HgSO_4$ an Stelle des Chlorids bildete sich HgS statt $2HgS \cdot HgCl_2$, das Destillat war Cl-frei u. enthielt außer III, IV u. VI noch etwas unverändertes Prod. I. — Bei der Einw. von 1-n. HCl oder 2-n. H_2SO_4 auf III gewann man bei der Dest. IV (nachgewiesen durch Überführung mit Thioglykolsäure in β -Phenäthylthioglykolsäure) u. VI neben unverändertem III. VI lieferte mit Thioglykolsäure die α -Phenäthylthioglykolsäure. — β -Phenäthylmercaptan (II), $C_8H_{10}S$, entsprechend wie I dargestellt, Kp.₁₃ 94—95°. *Chlorquecksilber- β -phenäthylmercaptid*, C_8H_9ClSHg , gewonnen aus β -Phenäthylsulfinessigsäure mit $HgCl_2$ u. HCl neben Glyoxylsäure, dünne, glänzende Schuppen, F. 231—232° (opale, zähe Schmelze). Auch als feinkörnige Fällung erhalten aus II mit $HgCl_2$ u. 5-n. HCl. Beim Versetzen mit KJ u. HCl bildet sich reines Prod. II. — β -Phenäthylquecksilbermercaptid, $C_{16}H_{18}S_2Hg$, hergestellt durch Erhitzen von β -Phenäthylsulfinessigsäure mit $HgSO_4$ u. 2-n. H_2SO_4 , feine Haare aus A., F. 61 bis 62°. Auch gewonnen aus II durch Schütteln mit $HgSO_4$ u. H_2SO_4 : kleine prismat. Krystalle, F. 59—61°. — Das aus II mit Jod hergestellte *Di- β -phenäthyldisulfid* kryst. nicht. (Ark. Kem. Mineral. Geol. Ser. A 12. Nr. 14. 1—10. 1937. Stockholm, Techn. Hochschule.) KÜBLER.

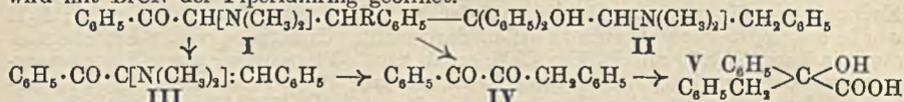
Charles D. Hurd und **Jonathan W. Williams**, *Umlagerungen von α -Propylcrotylchlorid und α -Propylcrotylphenyläther*. HURD u. COHEN (C. 1931. II. 225) haben von den aus Crotonaldehyd u. $R \cdot MgX$ -Verbb. erhaltenen Carbinolen I über die entsprechenden Chloride II u. Phenyläther III die seinerzeit als IV formulierten Phenole dargestellt. Es wurde damals nicht untersucht, ob die zur Darst. der Phenole benutzten Zwischenprodd. auch die entsprechenden Allylisomeren Ia, IIa u. IIIa enthielten, was



nach neueren Befunden (WINSTEIN u. YOUNG, C. 1936. I. 1847; II. 59) wahrscheinl. ist. Durch Ozonspaltung wurde festgestellt, daß *Propylcrotylalkohol* (I, $R = n-C_3H_7$)

prakt. reines I ist. Die Überführung in α -Propylcrotlylchlorid verläuft unter einiger Umlagerung; das Chlorid besteht aus ca. 80 Teilen II u. 20 Teilen IIIa; für α -Propylcrotlylphenyläther gilt etwa dasselbe Verhältnis von III zu IIIa. Auch das aus dem Äther erhaltene α -Methyl- δ -äthylcrotlylphenol ist ein Gemisch aus ca. 80 Teilen IV u. 20 Teilen IVa. (J. Amer. chem. Soc. 58. 2636—37. Dez. 1936. Evanston [III.], North-western Univ.) OSTERTAG.

Thomas S. Stevens und B. Arthur Hems, *Reaktionen von α -Aminoketonen*. In Substanzen vom Typ I sollte die Stellung des N zur CO-Gruppe bestimmt werden. I (R = H) wurde in II übergeführt. II wurde durch saures Permanganat nicht angegriffen, ließ sich aber durch Persulfat in Benzophenon u. Phenylacetaldehyd spalten, womit die Konst. von I bestimmt war. Diese Spaltung entspricht der des Narcotins u. seiner Analogen, die ebenfalls die Gruppe $\cdot\text{O}\cdot\text{CAR}\cdot\text{C}\cdot\text{NAlk}_2$ enthalten. Entsprechende Verss. wurden mit I (R = CH₃) u. mit VI durchgeführt, schlugen aber fehl bei I (R = C₆H₅). — Luft-O₂ oxydiert I zu III, V u. Benzoesäure. Die Konst. von III folgt aus seiner Hydrolyse zu IV u. aus seiner Synthese. V ist wahrscheinlich Prod. einer Benzilsäureumlagerung von IV. III ließ sich aus IV u. NH(CH₃)₂ nicht darstellen. V entstand nicht aus III über IV unter den Bedingungen der Dehydrierung. BrCN spaltet aus I lediglich eine CH₃-Gruppe ab, statt des C₆H₅·CO-Restes. Bei VI wird mit BrCN der Piperidinring geöffnet.



Versuche. 2-Dimethylamino-1-oxy-1,1,3-triphenylpropan (II), C₂₃H₂₅ON: Aus I (R = H) u. C₆H₅·MgBr. Prismen aus Lg. oder Methanol, F. 75°. Pikrat, F. 188°. — 2-Dimethylamino-1-oxy-1,1,3-triphenylbutan, C₂₁H₂₇ON: Aus I (R = CH₃). Hydrochlorid aus Methanol-Ä., F. 226—231°, Zers. — 2-Piperidino-1-oxy-1,1,3-triphenylpropan (VI), C₂₆H₂₉ON: Aus ω -Piperidino- ω -benzylacetophenon. Prismen aus Lg., F. 145—147°. — 2-Dimethylamino-1-oxy-1,1,3,3-tetraphenylpropan, C₂₉H₂₉ON: Aus I (R = C₆H₅). Aus Lg., F. 105°. — ω -Dimethylamino- ω -benzylidenacetophenon (III), C₁₇H₁₇ON: Darst. nach DUFRAISSE u. MOUREU (C. 1927. II. 259). Aus A. rote Nadeln, F. 62°. Aus I entsteht III durch Oxydation mit Luft-O₂ bei 70° in 2,5-n. alkoh. Na-Äthylatlösung. — ω -Methyleyanamido- ω -benzylacetophenon, C₁₇H₁₆ON₂: Aus I mit BrCN, F. 110°. Mit 10%ig. H₂SO₄ entsteht der entsprechende Harnstoff C₁₇H₁₆O₂N₂, F. 226°. — ω -(ϵ -Bromamylcyanamido)- ω -benzylacetophenon, C₂₁H₂₃O₂N₂Br: Aus VI wie das vorige, F. 83°. (J. chem. Soc. [London.] 1937. 856—57. Mai. Glasgow, Univ.) HEIMH.

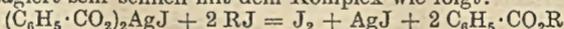
Günther Schiemann und Hans Georg Baumgarten, *Über aromatische Fluorverbindungen*. XXII. Zur Frage eines Orthoeinflusses. (XXI. vgl. C. 1936. II. 77.) Bei Verss. von o-Fluorbenzoesäure oder ihrem Amid zu o-Fluoranilin zu gelangen, beobachteten Vff. eine eigentümliche Rk.-Hinderung, die auf den Einfl. des o-ständigen Fluors zurückgeführt wird. Die Säure wurde aus o-Fluortoluol über o-Fluorbenzotrithlorid dargestellt. Da bekannt ist, daß der HOFMANNsche Abbau von o-Fluorbenzamid Schwierigkeiten bereitet (vgl. bes. MEYER u. HUB, Monatsh. Chem. 31 [1910]. 936), wurde zunächst versucht, die Säure selbst nach SCHMIDT (vgl. D. R. P. 500 435; C. 1932. I. 1714) mittels N₂H abzubauen; hierbei jedoch, wie auch in Anlehnung an v. BRAUN (vgl. C. 1931. II. 3692) wurde kein o-Fluoranilin erhalten, während der zum Vgl. durchgeführte SCHMIDTsche Abbau von Benzoesäure u. p-Fluorbenzoesäure Anilin bzw. p-Fluoranilin ergab. Auch Verss. zum Abbau der o-Fluorbenzoesäure nach CURTIUS führten nicht zum Ziel. Das hierfür erforderliche o-Fluorbenzhydrazid wurde aus o-Fluorbenzamid in Anlehnung an CURTIUS (vgl. Journ. prakt. Chem. [2] 50 [1894]. 286—90 u. 296) leicht erhalten; es lieferte ein unbeständiges o-Fluorbenzazid, aus dem leicht der *symm. Bis*-[2-fluorphenyl]-harnstoff dargestellt werden konnte, der auch aus dem aus dem Azid mit A. gewonnenen o-Fluorphenylurethan mit HCl erhalten wurde; Bldg. von o-Fluoranilin trat dabei nicht ein. Nach den Erfahrungen an o-Fluorhydrozimtsäureamid (vgl. SCHIEMANN u. WINKELMÜLLER, C. 1932. II. 3869) wurde zur Durchführung des HOFMANNschen Abbaues versucht, o-Fluorbenzamid mit NaOBr umzusetzen, aber auch hierbei konnte kein o-Fluoranilin isoliert werden. Unter Verwendung der Angaben von RINKES (Chem. Weckbl. 16 [1919]. 212) wurde darauf N-Chlor-o-fluorbenzamid dargestellt u. dieses im Gemisch mit der berechneten Menge Barytwasser nach dem gleichen Autor un-

mittelbar mit W.-Dampf behandelt; das übergehende *o*-Fluoranilin konnte als *o*-Fluoracetanilid (F. 80°) nachgewiesen werden; in dem aus Chlorfluorbenzamid mit Barytlauge entstehenden Nd. scheint jedoch kein reines *o*-fluorphenylcarbaminsäures Ba vorzuliegen, da seine Zers. mit W. kein *o*-Fluoranilin ergab. Auch die mit NaOH entstehenden Öltröpfchen zers. sich so schnell, daß die Isolierung von *o*-Fluoranilin nicht gelang. Seine hieraus hervorgehende Empfindlichkeit ist ebenfalls auf das *o*-ständige F-Atom zurückzuführen u. mag den tieferen Grund auch für obige Ergebnisse bilden. Vgl. Verss. mit N-Chlorbenzamid lieferten ohne weiteres Anilin.

Versuche. Zur Chlorierung von *o*-Fluortoluol. Wurde in sd. *o*-Fluortoluol (Kp.₇₂ 49,2—49,9°) (+ etwas PCl₅) bei hellem Sonnenlicht Cl₂ eingeleitet, bis nach 6½ Stdn. der Kp. 210° betrug, so entstand *o*-Fluorbenzotrithlorid, C₇H₄Cl₃F, Kp.₁₂ 94,6°, $d^{18,6}_4 = 1,4523$, $n^{18,4}_D = 1,54122$, $n_D^{18,9} = 1,54489$, $n^{18,4}_B = 1,55651$, $n^{18,4}_C = 1,56675$, $M_\alpha = 46,18$, $M_D = 46,46$, $M_{\beta-\alpha} = 1,08$, $M_{\gamma-\alpha} = 1,80$ (berechnet: 45,01, 45,32, 0,83 u. 1,65); ob in den Abweichungen der gefundenen von den berechneten Refraktationswerten ein *o*-Effekt zu erkennen ist, ist nicht sicher, bevor nicht mehr Messungen vorliegen. *o*-Fluorbenzylchlorid, C₇H₆ClF, Kp.₃₂ 83°, entsteht als Hauptprod., wenn die Chlorierung bei 155° abgebrochen wird (vgl. BENNETT u. JONES, C. 1936. I. 3311); *o*-Fluorbenzalchlorid, C₇H₅Cl₂F, Kp.₁₃ 71,6°, wurde erhalten, wenn die Chlorierung bei 188° abgebrochen wurde. — Zum SCHMIDTSchen Abbau. *o*-Fluorbenzoesäure, durch Kochen von *o*-Fluorbenzotrithlorid mit CaCO₃ in W., aus 5%ig. HCl F. 126°; N₃H wurde aus N₃Na nach v. BRAUN (l. c.) dargestellt. Umsetzung von *o*-Fluorbenzoesäure in konz. H₂SO₄ mit N₃H in Chlf. ergab kein *o*-Fluoranilin; aus *p*-Fluorbenzoesäure wurde in gleicher Weise beim Erwärmen auf 40° *p*-Fluoranilin, Kp.₁₃ 75° erhalten, daneben entstand *p*-Fluorbenzamid, Zers.-Punkt 158°. Benzoesäure lieferte in gleicher Weise Anilin. — Zum CURTIUSSchen Abbau. *o*-Fluorbenzhydrazid, C₇H₇·ON₂F₂, aus *o*-Fluorbenzamid (F. 116°) mit N₂H₄-Hydrat in W., aus Bzl. F. 70°. *o*-Fluorbenzazid, aus vorigem in W. mit NaNO₂, nach Zusatz von Eisessig hellgelbes Öl, das für die folgenden Rkk. benutzt wurde. *symm. Bis*-[2-fluorphenyl]-harnstoff, C₁₃H₁₀·ON₂F₂, durch Kochen des vorigen mit W., aus 75%ig. A. F. 226°. *o*-Fluorbenzazid wurde mit A. zum *o*-Fluorphenylurethan verköcht, das sich als dunkelgrüne M. abschied, die mit konz. HCl im Rohr auf 120° erhitzt wurde; *o*-Fluoranilin entstand nicht, sondern obiges Harnstoffderivat. — Zum HOFMANNschen Abbau. *o*-Fluorbenzamid, aus *o*-Fluorbenzoesäure über das Säurechlorid (dargestellt mit SOCl₂) mit 25%ig. NH₃, aus W. F. 116°. Aus vorigem konnte mit einer NaOBr-Lsg. aus 15 g NaOH in 100 ccm W. u. 8,5 g Br kein *o*-Fluoranilin gewonnen werden. Aus 26 ccm NaOBr-Lsg. (= 0,2 Mol NaOBr) u. 2,8 g *o*-Fluorbenzamid wurden nach Ansäuern mit 25%ig. H₂SO₄ nur 0,5 g *N*-Brom-*o*-fluorbenzamid, brauner Nd., F. 65°, erhalten. Beim Erwärmen mit gesätt. Barytlsg. auf 35° fiel *o*-fluorphenylcarbaminsäures Ba aus, das beim Kochen mit W. kein *o*-Fluoranilin ergab. *N*-Chlor-*o*-fluorbenzamid, C₇H₅ONClF, aus *o*-Fluorbenzamid mit NaOCl, aus Bzl. F. 87°. *o*-Fluoranilin, aus vorigem nach RINKES (l. c.), isoliert als *Acetyl*deriv., aus W. F. 80°. Fluoranilin wurde jedoch nicht erhalten, als der Nd. aus der Umsetzung des N-Chloramids mit Ba(OH)₂ mit W. am Rückfluß gekocht wurde u. ebensowenig beim Erwärmen mit 7%ig. NaOH, aus dem hierbei sich abscheidenden Öltröpfchen wurde nur eine ölig-feste M. erhalten. *N*-Chlorbenzamid lieferte bei gleicher Behandlung ohne weiteres Anilin. Endlich entstand auch beim Schütteln von *N*-Chlor-*o*-fluorbenzamid in Chlf. mit NaOH kein *o*-Fluoranilin. (Ber. dtsch. chem. Ges. 70. 1416—22. 9/6. 1937. Hannover, Techn. Hochschule.)

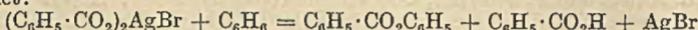
SCHICKE.)

Charles Prévost und Joseph Wiemann, *Über die Halogensilberbenzoatkomplexe.* (Vgl. C. 1937. I. 3948 u. früher.) Es war früher (C. 1934. I. 1309) angenommen worden, daß bei der Überführung von Äthylenderiv. in Glykoldibenzoate durch den Jodsilberbenzoatkomplex intermediär ein jodierter Benzoesäurester entsteht. Die Isolierung eines solchen war aber bisher nicht gelungen, offenbar aus folgenden Gründen: Ein prim. Jodid reagiert sehr schnell mit dem Komplex wie folgt:

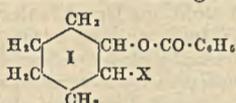


Diese Rk. ist etwas langsamer als die Bldg. von jodierten Benzoesäureestern aus Äthylenen, aber schneller als die klass. Rk.: C₆H₅·CO₂Ag + RJ = C₆H₅·CO₂R + AgJ. Daher vollzieht sich die doppelte Umsetzung eher auf Kosten des Komplexes als auf Kosten des in der 1. Phase der Benzozylierung gebildeten C₆H₅·CO₂Ag, was für die Isolierung der jodierten Ester ungünstig ist. — Da nun ein prim. Bromid viel langsamer auf den Jodsilberbenzoatkomplex einwirkt, haben Vff. die Darst. des Brom- u. auch des

Chlorsilberbenzoatkomplexes versucht, um mittels dieser zu halogenierten Benzoesäureestern zu gelangen. Bzl. ist hier als Medium ungeeignet, weil sich Benzoesäurephenylester bildet:



Daher wurde CCl₄ verwendet. In diesem reagieren Cl, Br u. J schnell mit C₆H₅·CO₂Ag in der Kälte unter Bldg. von Komplexen, welche in hohem Maße die wesentlichen, nicht aber die unangenehmen Eig. des in Bzl. dargestellten Jodsilberbenzoatkomplexes aufweisen. Z. B. führen alle 3 Komplexe echtes Heptin sehr glatt in die *Halogenheptine*, C₆H₁₁·C: C·Hal, über.

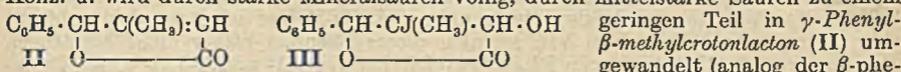


Ferner reagieren sie sofort u. in der Kälte mit Äthylenen, selbst diskundären, z. B. mit Cyclohexen unter Bldg. der gewünschten *halogenierten Benzoesäureester* I (X = Cl u. Br),

FF. 50 u. 64°. Bei dem weniger energ. reagierenden Jodkomplex muß man ca. 10 Min. auf 50° erwärmen, um mit guter Ausbeute I (X = J), F. 54°, zu erhalten. Die sehr geringe Löslichkeit des Jodkomplexes in CCl₄ verhindert zweifellos die unerwünschte doppelte Umsetzung (vgl. oben). Die 3 Verbb. I sind isomorph. (C. R. hebd. Séances Acad. Sci. 204. 989—91. 22/3. 1937.)

LINDENBAUM.

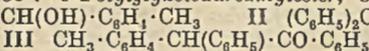
Maurice Girard, *Einfluß des Ersatzes eines Wasserstoffatoms in β durch eine Methylgruppe in der γ-Phenyl-α-oxycrotonsäure*. Diese Säure, C₆H₅·CH: CH·CH(OH)·CO₂H, zeigt eine Anzahl sehr charakterist. Rkk., welche offenbar der Gruppierung —CH: CH·CH(OH)— zuzuschreiben sind (vgl. BOUGAULT, Bull. Soc. chim. France [4] 23 [1918]. 20). Man sollte annehmen, daß der Ersatz des β-ständigen H durch einen KW-stoffrest hieran nichts ändern würde. Aber dem ist nicht so, denn BOUGAULT hat festgestellt, daß die Säure C₆H₅·CH: C(C₆H₅)·CH(OH)·CO₂H jene charakterist. Rkk. nicht mehr gibt. — Vf. hat nun untersucht, wie der Ersatz des β-ständigen H durch CH₃ wirkt. Die *γ-Phenyl-α-oxy-β-methylcrotonsäure* (I), C₆H₅·CH: C(CH₃)·CH(OH)·CO₂H, wird vom α-Methylzimaldehyd über den Nitrilalkohol u. den Amidalkohol (F. 161°) dargestellt u. zeigt F. 132°. I ist beständig gegen sd. Alkalien jeder Konz. u. wird durch starke Mineralsäuren völlig, durch mittelstarke Säuren zu einem



ngewandelt (analog der β-phenylierten Säure). I reagiert nicht mit J in sodaalkal. Lsg. u. liefert mit J in dicarbonatalkal. Lsg. das erwartete *Jodlacton* III, F. 80°. — Die Rkk. der *γ-Phenyl-α-oxycrotonsäure* sind somit abhängig von dem der alkoh. Funktion benachbarten H-Atom. Der Ersatz des letzteren durch C₆H₅ oder CH₃ läßt die charakteristischsten Eig. der Gruppierung —CH: CH·CH(OH)— verschwinden. I ist jedoch der β-phenylierten Säure nicht ganz gleich, wie die Bldg. des III beweist. (C. R. hebd. Séances Acad. Sci. 204. 1071—73. 5/4. 1937.)

LINDENBAUM.

Robert Roger und **Frank C. Harper**, *Die Dehydratation von 1-o-Tolyl-2,2-diphenyläthylenglykol*. ROGER, MCKAY u. MCGREGOR (C. 1932. I. 226; 1934. II. 244) fanden, daß o-Tolyl einige Rkk. in ungewöhnlicher Weise beeinflusst. Die daraufhin unternommene Unters. der W.-Abspaltung aus 1-o-Tolyl-2,2-diphenyläthylenglykol (I) ergab keine Anzeichen für eine besondere Rolle des o-Tolylradikals. I liefert zwar andere Prodd. als o-Tolylhydrobenzoin (ROGER u. MCKAY, C. 1933. I. 3932) u. Phenylhydrobenzoin (ORECHOFF, Bull. Soc. chim. France [4] 25 [1919]. 186), doch ist der zur Bldg. dieser Prodd. führende Mechanismus in allen drei Fällen identisch. Man erhält aus I mit verd. H₂SO₄ Diphenylmethyl-o-tolylketon (II) u. Diphenyl-o-tolylacetaldehyd (III), mit konz. H₂SO₄ nur geringe Mengen II. II entsteht durch Semihydrobenzoinwanderung von H oder durch Vinyldehydratation, III durch Semihydrobenzoinwanderung von o-Tolyl. W.-Abspaltung durch Einw. von etwas J in Eisessig liefert geringe Mengen II; bei Einw. von geschmolzener Oxalsäure erhält man III. — *o-Toluylamensäureäthylester*, C₁₁H₁₂O₃, durch Hydrolyse von o-Toluylicyanid mit HCl-Gas in absol. A. Kp.₁₃ 135°. *o-Tolylglykolsäureäthylester*, C₁₁H₁₄O₃, durch Red. des I (C₆H₅)₂C(OH)·CH(OH)·C₆H₅·CH₃ II (C₆H₅)₂CH·CO·C₆H₄·CH₃



Vorigen mit Al-Amalgam in A. Kp.₁₃ 140°, n_D²⁰ = 1,5193. *1-o-Tolyl-2,2-diphenyläthylenglykol*, C₂₁H₂₀O₂ (I), aus o-Tolylglykolsäureäthylester u. 4 Mole C₆H₅·MgBr in sd. Ä. Prismen aus PAe. u. absol. Ä., F. 125—126°. Gibt mit konz. H₂SO₄ eine hellgelbe, beim Erwärmen in Grün übergehende Färbung. — Einzelheiten der W.-Abspaltungsverss. s. Original. *Diphenylmethyl-o-tolylketon* (II), Krystalle aus PAe., F. 47—48°.

Diphenyl-o-tolylacetaldehyd (III), Prismen aus PAc., F. 163—164°. (Recueil Trav. chim. Pays-Bas 56. 201—07. 15/2. 1937. Dundee, Univ. of St. Andrews.) OSTERTAG.

W. Th. Nauta und P. J. Wuis, *Über einige Mesitylenderivate*. II. (I. vgl. C. 1937. I. 1674.) Das von Dimesitylketon aus zugängliche Dimesitylchloromethan, $(\text{CH}_3)_3\text{C}_6\text{H}_2\text{-CHCl-C}_6\text{H}_2(\text{CH}_3)_3$ (I) gleicht in bezug auf Rk.-Fähigkeit, Löslichkeit u. Leitfähigkeit in fl. SO_2 , Halochromieerscheinungen u. Radikalbildg. dem Triphenylchloromethan. — *Mesitylencarbonsäurechlorid*, aus der Säure u. SOCl_2 , Kp.₂₋₃ 85,5—86,5°; die Angabe, Kp.₁ 102—104° von KOHLER u. BALTZLY (C. 1933. I. 224) ist wohl ein Druckfehler. *Bis-2,4,6-trimethylphenylketon* (Dimesitylketon), aus $(\text{CH}_3)_3\text{C}_6\text{H}_2\text{-MgCl}$ u. dem vorigen in sd. Ä. (hierbei Purpurrotfärbung). F. 138—139°. *Bis-2,4,6-trimethylphenylmethanol*, aus dem Keton u. Na-Amalgam in A., F. 150°. *Bis-2,4,6-trimethylphenylchloromethan*, *Dimesitylchloromethan*, $\text{C}_{10}\text{H}_{23}\text{Cl}$ (I). Man leitet HCl-Gas durch eine sd. Benzollsg. des Carbinols u. dest. gleichzeitig das gebildete W. ab. Krystalle aus PAc., F. 104—105°. Lösl. in konz. H_2SO_4 mit purpurroter Farbe; gibt auch mit HCl, NaCl, MgCl_2 , ZnCl_2 , AlCl_3 u. SnCl_4 in Bzl., sowie mit P_2O_5 purpurrote Färbungen. Die 0.0001-mol. Lsg. in H_2SO_4 ist noch dunkelrot; die Farbe verschwindet bei Zusatz von Wasser. Die Lsg. in fl. SO_2 ist dunkelrot. I gibt mit molekularem Ag in Bzl. in CO_2 -Atmosphäre eine von Halochromie deutlich verschied. orangerote Färbung, die beim Abkühlen hellgelbrosa wird; bei O_2 -Zutritt bleibt die Lsg. farblos. — *Bis-2,4,6-trimethylphenylmethoxymethan*, $\text{C}_{20}\text{H}_{20}\text{O}$, aus I u. sd. Methanol oder methylalkoh. KOH; entsteht auch beim Kochen der Acetoxyverb. mit Methanol. Krystalle aus verd. Methanol, F. 61°. *Bis-2,4,6-trimethylphenylacetoxymethan*, $\text{C}_{22}\text{H}_{20}\text{O}_2$, aus I u. Ag-Acetat in Ä., Krystalle aus PAc., F. 98°. — Elektr. Leitfähigkeit von Benzylchlorid, *Trimethylbenzylchlorid*, Di- u. Triphenylchloromethan, *Bis-4-methoxyphenylchloromethan* u. I sowie von Bis-2,4,6-triphenylmethanol u. -methoxymethan in fl. SO_2 bei -10° s. Original. (Recueil Trav. chim. Pays-Bas 56. 535—40. 15/5. 1937. Amsterdam, Vrije Univ.) OSTERTAG.

W. M. Cumming und G. D. Muir, *Bildung von Dinaphthyldisulfonsäuren*. (Vgl. C. 1936. II. 973 u. früher.) BARBER u. SMILES (C. 1928. II. 245) haben 1,1'-Dinaphthyl-2,2'-disulfonsäure aus 1,2-Jodnaphthalinsulfonat u. Cu-Pulver erhalten, aber wohl mit sehr geringer Ausbeute, denn Vff. konnten dieses Resultat bisher nicht bestätigen. Dagegen war die ULLMANNsche Rk. erfolgreich bei den 2,1- u. 1,8-Jod- u. 2,1-Bromnaphthalinsulfonsäuren. Keine Dinaphthylbildg. erfolgte bei den 1,4-, 1,5- u. 2,6-Jod- u. 1,2-Bromnaphthalinsulfonsäuren. — Vff. haben am Schluß der letzten Mitt. die Darst. von Naphthalindisulfonsäuren aus Diazonaphthalinsulfonsäuren u. „ammoniakal. Cu_2O -Lsg.“ beschrieben, letztere hergestellt durch Red. von Tetramminocuprifulfatlg. mit SO_2 . Mit echter Tetramminocuprosulfatlg. wurden aus der 2,1-Diazonaphthalinsulfonsäure die 2,2'-Dinaphthyl-1,1'-disulfonsäure, aus den 1,2-, 1,4-, 1,8- u. 2,6-Diazonaphthalinsulfonsäuren dagegen die Azonaphthalinsulfonsäuren vom Cubaorangerotypus erhalten.

Versuche. 1. *1,2-Jodnaphthalinsulfamid*, $\text{C}_{10}\text{H}_8\text{O}_2\text{NJS}$. Aus dem Sulfochlorid (BARBER u. SMILES, l. c.) in Aceton mit wss. NH_4OH ; nach Einengen Prismen. Aus Aceton-W., F. 247°. — Durch Kochen einer wss. Lsg. von Na-1,2-Jodnaphthalinsulfonat mit Cu-Pulver u. etwas CuSO_4 wurde nur Naphthalin- β -sulfonsäure erhalten. — *1,2-Bromnaphthalinsulfonsäure*. NH_4 -Salz. 24 g NH_4Br in 200 ccm W. mit ca. 1 g Cu_2O gekocht, Filtrat abgekühlt u. feste Diazoverb. aus 20 g Na-o-Naphthionat als wss. Paste eingerührt (N-Entw.), Nd. abfiltriert. — *Sulfochlorid*, $\text{C}_{10}\text{H}_6\text{O}_2\text{ClBrS}$. Mit PCl_5 . Aceton-W. Prismen, F. 93°. — *Sulfamid*, $\text{C}_{10}\text{H}_8\text{O}_2\text{NBrS}$. Lsg. des vorigen in Aceton mit wss. NH_4OH erwärmt. Aus wss.-ammoniakal. A. Prismen, F. 271°. — *Na-Salz*. Durch Kochen des NH_4 -Salzes mit NaOH. Platten. Reagiert nicht mit Cu u. CuSO_4 in sd. Wasser. — Darst. von Tetramminocuprosulfatlg. (I): 20 g CuSO_4 , 5 H_2O in 150 ccm W. gelöst, 20 g NH_4OH (D. 0,88), dann Lsg. von 9 g NH_2OH -Hydrochlorid u. 7 g KOH in 100 ccm W. zugegeben. — *Na-1,1'-Azonaphthalin-2,2'-disulfonat*, $\text{C}_{20}\text{H}_{12}\text{O}_6\text{N}_2\text{S}_2\text{Na}_2$. Diazoverb. aus Na-o-Naphthionat (Paste) in I eingetragen (N-Entw., tief rote Färbung), NaOH zugefügt, gekocht, durch Kohle filtriert u. ausgesalzen. Aus wss. A. rot, mikrokrystallin. Mit konz. H_2SO_4 intensiv blau, bei Verdünnung wieder rot. — 2. Durch Kochen einer wss. Lsg. von K-1,4-Jodnaphthalinsulfonat mit Cu-Pulver u. CuSO_4 wurde Naphthalin- α -sulfonsäure gebildet. Die Rk. verlief aber viel langsamer als bei der 1,2-Jodsäure. — Durch Kochen von Diazonaphthionsäure mit ammoniakal. Na_2SO_3 -Lsg. wurde Cubaorange (vgl. nachst.) erhalten. — *Na-1,1'-Azonaphthalin-4,4'-disulfonat* (Cubaorange). Aus Diazonaphthionsäure u. I wie oben. Aus

W. orangefarbene Kryställchen. Mit konz. H₂SO₄ intensiv blau. — 3. K-1,5-Jodnaphthalinsulfonat wird durch Cu nicht angegriffen, durch Zn-Staub zur Naphthalin- α -sulfonsäure reduziert. — 4. Na-1,1'-Dinaphthyl-8,8'-disulfonat. Wss. Lsg. von Na-1,8-Jodnaphthalinsulfonat mit Cu-Pulver u. etwas CuSO₄ 1 Stde. gekocht, Filtrat mit H₂S gesätt., nach Zusatz von etwas Kohle filtriert, H₂S fortgekocht u. ausgaselt. Farblos. Liefert mit PCl₅ 1,8-Chlornaphthalinsulfochlorid, aus Aceton-W., F. 101° (vgl. letzte Mitt.), infolge Sprengung der Dinaphthylbindung u. Ersatz durch Cl. — 1,1'-Dinaphthyl-8,8'-sulton, C₂₀H₁₂O₃S. Voriges Sulfonat in geschmolzenes Anilindihydrochlorid eingetragen, 15 Min. auf ca. 250° erhitzt (SO₂-Entw.), mit W. gewaschen. Aus A. (Kohle) farblos, F. 252° (Zers.). — Na-1,1'-Azonaphthalin-8,8'-disulfonat. Diazoverb. aus Na-Periat in eisgekühlte I eingetragen usw. wie oben. Hellgelb, äußerst lösl. in W., schwer zu reinigen. Wird durch Zn-Staub u. HCl zur Perisäure reduziert. — 5. K-2,2'-Dinaphthyl-1,1'-disulfonat. 1. Aus K-2,1-Jodnaphthalinsulfonat mit Cu u. CuSO₄ wie oben; schließlich mit KCl ausgaselt. 2. Ebenso aus K-2,1-Bromnaphthalinsulfonat. 3. Diazoverb. aus Na-2-Naphthylamin-1-sulfonat in I eingetragen, nach beendeter N-Entw. verd. H₂SO₄ zugefügt, Filtrat mit H₂S gefällt, durch Kohle filtriert, eingeeigt u. mit KCl ausgaselt. Farblos, krystallin. — Disulfochlorid, C₂₀H₁₂O₄Cl₂S₂, aus Aceton-W. Krystalle, F. 245° (Zers.). Lieferte durch Kochen in A. mit starkem NH₄OH das NH₄-Disulfonat, C₂₀H₁₂(SO₃NH₄)₂, Krystalle. — Die Kalischmelze des K-Disulfonats in einem Fe-Tiegel ergab 2,2'-Dinaphthyl, C₂₀H₁₄, aus A., dann Aceton Platten, F. 185,5°, in einem Ni-Tiegel dagegen 1,1'-Dioxy-2,2'-dinaphthyl, C₂₀H₁₄O₂, aus A., F. 213°; vgl. CLEMO u. Mitarbeiter (C. 1931. II. 716). — 6. NH₄-2,2'-Azonaphthalin-6,6'-disulfonat, C₂₂H₁₂N₂(SO₃NH₄)₂. Feste Diazoverb. aus BRÖNNER-Säure mit I wie oben umgesetzt. Aus W. orangene Plättchen. H₂SO₄-Lsg. tief rot. (J. Roy. techn. Coll. 4. 61—71. Jan. 1937. Glasgow, Royal Techn. Coll.) LINDENBAUM.

Henri Goldstein und Philippe Gardiol, *Einige Derivate des 3-Amino-2-naphthols*. Das Pikrat u. einige Acylderivv. des 3-Amino-2-naphthols (I) werden beschrieben. I wird zwar durch HNO₃ nicht zum Chinon oxydiert, aber die Diazoverb. ist wenig stabil, so daß die üblichen Substitutionsrkk. große Schwierigkeiten bieten. Das NH₂ konnte wohl durch J, nicht aber durch Cl, Br oder OH ersetzt werden. — I kuppelt mit diazotierter Sulfanilsäure in alkal. Lsg. in Stellung 1, in saurer Lsg. in Stellung 4. Durch Red. der Azoverbb. wurden die Diaminonaphthole erhalten. — Durch Erhitzen des I mit C₆H₅J u. Cu entsteht 3-Anilino-2-naphthol. Das Verf. des D. R. P. 580519 (C. 1933. II. 1775) ist jedoch entschieden vorzuziehen.

Versuche. 3-Amino-2-naphtholpikrat, C₁₆H₁₂O₆N₄, aus heißen alkoh. Lsgg. der Komponenten messinggelbe Nadeln, F. (korr.) 206° (Zers.). — 3-Formamino-2-naphthol, C₁₁H₉O₂N. Durch 3—4-std. Kochen mit 90%ig. Ameisensäure. Aus A. Krystalle, F. (korr.) 193°, lösl. in verd. Alkalien, unlösl. in verd. Säuren. — 3-Acetamino-2-naphthol, C₁₂H₁₁O₂N. 1. Aus I u. Acetanhydrid unter Kühlung; 1 Stde. schütteln, mit W. verd., Prod. aus alkal. Lsg. umfallen. 2. O,N-Diacetyl-I (FRIES u. Mitarbeiter, C. 1935. II. 220) in kalter 10%ig. NaOH lösen (2 Stdn.), Filtrat mit Säure fällen. Aus A. Prismen, F. (korr.) 244°. — O,N-Dibenzoyl-3-amino-2-naphthol, C₂₄H₁₇O₃N. Aus N-Benzoyl-I in verd. NaOH mit C₆H₅·COCl (W.-Bad). Aus A. Nadeln, F. (korr.) 184°. — N-Benzoyl-O-acetyl-3-amino-2-naphthol, C₁₉H₁₅O₃N. Aus N-Benzoyl-I u. Acetanhydrid (W.-Bad); mit W. verd., mit Soda neutralisieren. Aus A. oder Eisessig Krystalle, F. (korr.) 154°. — 3-Jod-2-naphthol. I in konz. H₂SO₄ lösen, mit W. verd., bei 0° diazotieren, Filtrat in eine auf 80° erwärmte wss. Suspension von CuJ u. etwas Cu-Pulver eintragen, schwarzes, harziges Prod. mit verd. NaOH erwärmen, Filtrat mit HCl fällen. Aus W., dann verd. A. Nadeln, F. (korr.) 105°; vgl. C. 1932. II. 1620. Ausbeute nur 12%. — 1,3-Diamino-2-naphtholdihydrochlorid, C₁₀H₁₂ON₂Cl₂. 1,8 g I in 25 ccm 0,5-n. NaOH u. 2,5 g Na₂CO₃ lösen, bei 0° Suspension von diazotierter Sulfanilsäure (aus 1,7 g) eingießen, 1 Stde. rühren, auf 30° erwärmen lassen, am folgenden Tag mit konz. HCl fällen. Getrockneten Farbstoff in Lsg. von SnCl₂ in konz. HCl eintragen, kurz erhitzen, nach 1 Stde. absaugen. Aus wenig sd. W. + konz. HCl gelbliche Nadeln. — O,N,N'-Triacetyl-1,3-diamino-2-naphthol, C₁₆H₁₆O₃N₂. Aus vorigem mit Acetanhydrid u. Na-Acet (W.-Bad, 1 Stde.). Aus Eisessig oder A. Krystalle, F. (korr.) 239°. — 3,4-Diamino-2-naphtholdihydrochlorid, C₁₀H₁₂ON₂Cl₂. 1,8 g I in 100 ccm 2-n. HCl lösen, bei 0° diazotierte Sulfanilsäure (aus 1,7 g) zugeben, auf 30° erwärmen lassen, am folgenden Tag auf 80° erhitzen, Farbstoff absaugen, wie oben reduzieren u. reinigen. Farblose Nadeln. — 3-Anilino-2-naphthol, C₁₆H₁₃ON. 1 g I, 3 g C₆H₅J, 5 ccm Toluol, 0,5 g K₂CO₃ u. etwas Cu-Pulver 4 Stdn. kochen, flüchtige Stoffe durch Dampfdest. ent-

fernen, Prod. in verd. NaOH lösen, mit überschüssiger HCl fällen, wobei I in Lsg. bleibt. Aus verd. A., F. (korr.) 131°. (Helv. chim. Acta 20. 516—20. 3/5. 1937.) LB.

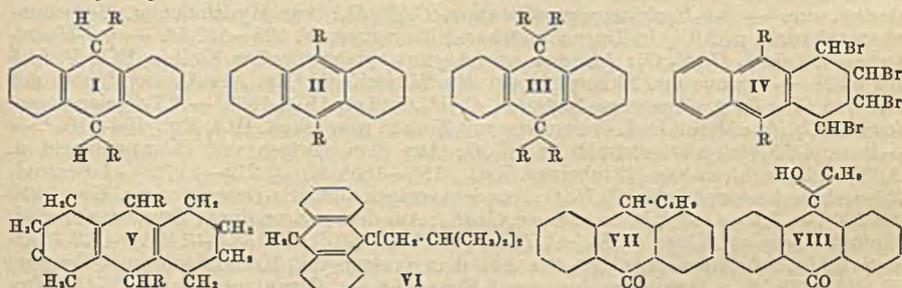
Henri Goldstein und Max Streuli, *Beitrag zur Kenntnis des 2,3-Naphthylendiamins*. Dieses Diamin (I) ist bisher durch Erhitzen des 2,3-Dioxynaphthalins mit konz. NH₄OH auf 240° dargestellt worden. Viel bequemer ist es aber, das 3-Amino-2-naphthol der BUCHERERSCHEN Rk. zu unterwerfen. — Durch Kondensation des I mit Pikrylchlorid entsteht *N*-[2',4',6'-Trinitrophenyl]-I. Verss., dieses durch Erhitzen mit Naphthalin oder Chinolin zu einem Dihydrophenazinderiv. zu cyclisieren (Abspaltung von HNO₂), führten nur zu Zers.-Produkten. Ebenso erfolglos waren Cyclisierungsverss. mit dem *N*-[2',4'-Dinitronaphthyl-(1')] -I. — Ferner haben Vff. — unabhängig von FRIES u. Mitarbeitern (C. 1935. II. 220) — das *lin.* Naphthimidazol u. dessen 2-Methylderiv. synthetisiert. — I kann mit Diazoniumsalzen zu Mono- u. Disazofarbstoffen koppeln.

Versuche. 2,3-Naphthylendiamin (I), C₁₀H₁₀N₂. 20 g 3-Amino-2-naphthol, 200 cem (NH₄)₂SO₃-Lsg. (hergestellt durch Sättigen von 20%_{ig}. NH₄OH mit SO₂ u. Zufügen des gleichen Vol. 20%_{ig}. NH₄OH) u. 80 cem 20%_{ig}. NH₄OH in emaillierten Autoklaven 9 Stdn. auf 170° erhitzen, gelbe Plättchen abfiltrieren, mit warmer verd. NaOH waschen (Entfernung von Aminonaphthol), in warmer verd. HCl lösen, Filtrat mit Soda fällen. Aus A. schwach bräunliche Plättchen, F. (korr.) 199°. — *Monopikrat*, C₁₆H₁₃O₂N₅, aus A. gelbe Plättchen, F. (korr.) 210°. — *Dibenzoylderiv.*, C₂₁H₁₈O₂N₂. In 10%_{ig}. NaOH mit C₆H₅·COCl. Aus A. Nadeln, F. (korr.) 271°. — *N*-[2',4'-Dinitrophenyl]-I, C₁₆H₁₂O₄N₄. I mit 2,4-Dinitrochlorbenzol u. kryst. Na-Acetat in wenig A. 1 Stde. kochen. Aus 70%_{ig}. A. oder Bzl.-Lg. orangene Plättchen, F. (korr.) 200° (Zers.). — *N*-[2',4',6'-Trinitrophenyl]-I, C₁₆H₁₁O₆N₅. Ebenso mit Pikrylchlorid (60°, 5 Min.). Aus Bzl.-Lg. ziegelrote Plättchen, F. (korr.) 202° (Zers.). Lsg. in verd. NaOH orange, in heißer verd. HCl gelb. — *N*-[2',4'-Dinitronaphthyl-(1')] -I, C₂₀H₁₄O₄N₄. I u. p-Toluolsulfonsäure-2,4-dinitronaphthyl-(1)-ester in wenig A. 10 Min. erhitzen. Aus A. hellbraune, bronzeglänzende Plättchen, aus Bzl.-Lg. rote Nadelchen, F. (korr.) 213° (Zers.). — *lin.* Naphthimidazol, C₁₁H₈N₂. I mit Ameisensäure (D. 1,22) 2 Stdn. kochen, zum Sirup eindampfen, in heißem W. lösen, Filtrat mit NH₄OH neutralisieren. Aus W. Nadeln, F. (korr.) 218°. — 2-Methylderiv., C₁₂H₁₀N₂. Ebenso mit Eisessig. Aus verd. A. Plättchen, F. (korr.) 285°. — 1,4-Di-[benzolazo]-I, C₂₂H₁₆N₆. I in 0,5-n. HCl lösen, bei 0° 0,5-n. C₆H₅·N:N·Cl-Lsg. einrühren, konz. Na-Acetatlg. im Überschuss eintröpfeln, noch 4 Stdn. rühren, dabei auf 40° erwärmen lassen. Violetl. Lsgg. in A., Bzl. u. Ä. rot, in konz. H₂SO₄ grün. (Helv. chim. Acta 20. 520—24. 3/5. 1937. Lausanne, Univ.)

LINDENBAUM.

E. Martin, *Untersuchung der Alkylderivate des Anthracens*. Die 9,10-Dialkyl-9,10-dihydroanthracene (I) sind durch die Unterss. von HUGEL u. LERER (C. 1932. I. 2962. 1934. I. 1647) leicht zugänglich geworden. Die KW-stoffe I lassen sich mit Chinon zu Dialkylanthracenen II dehydrieren; die Na-Verbb. dieser KW-stoffe können wiederum mit Alkylhalogeniden zu 9,9,10,10-Tetraalkyldihydroanthracenen III umgesetzt werden. Die Einführung von Alkylgruppen in das Anthracenmolekül beeinflusst die physikal. Eigg. in auffallender Weise. Die KW-stoffe II sind schwach gelblich u. schm. niedriger als Anthracen; der F. sinkt mit zunehmender Länge der Kette im Radikal R. Überraschenderweise sind die 2 H-Atome mehr enthaltenden KW-stoffe I ölige Fl. ohne jede Krystallisationsneigung. Ersetzt man die beiden H-Atome in I durch Alkyle (III), so erhält man wieder farblose, gut krystallisierende Verbb., die höher schm. als die entsprechenden KW-stoffe II. Dies hängt zweifellos mit der Symmetrie des Moleküls zusammen, die bei den Verbb. III am größten ist. Stellt man in den Verbb. III durch Einführung verschied. Gruppen R eine künstliche Asymmetrie her (z. B. 9,10-Di-butyl-9,10-diisopropylanthracen), so schm. die erhaltenen Verbb. deutlich niedriger als die entsprechenden mit 4 gleichen Alkylen. Durch diese Befunde wird das fehlende Krystallisationsvermögen der KW-stoffe I verständlich. Verss., das verschied. Verh. der Verbb. I u. III auf cis-trans-Isomerie zurückzuführen, waren erfolglos; es gelang weder bei KW-stoffen I oder III, noch bei 9,10-Diisobutyl-9,10-dihydroanthracen-9,10-dicarbonsäure, Anzeichen für das Auftreten von Isomeren zu entdecken. — Die KW-stoffe II gleichen im chem. Verh. dem Anthracen. Sie addieren Na; die Na-Verbb. liefern mit W. die entsprechenden Hydroderiv. II. Sie addieren ferner wie Anthracen 4 Atome Br unter Bldg. von Tetrabromiden IV. Oxydation mit CrO₃ in Eisessig oder mit HNO₃ + H₂SO₄ liefert Anthracen. Katalyt. Hydrierung führt zu Dekahydroderiv. V. Die Verbb. I sind dem 9,10-Dihydroanthracen vergleichbar u. liefern mit

Br Tetrabromide (analog V). Während Einführung von 2 Alkylgruppen in 9,10 demnach den chem. Charakter des Anthracens nicht wesentlich ändert, gilt dies nicht für die Einführung von 4 Alkylen. Durch das Auftreten von 2 quaternären C-Atomen wird das Molekül chem. indifferent. Die Verb. III lassen sich nicht unterhalb 330° hydrieren; erst bei 380° erfolgt Rk. unter völliger Zers. des Moleküls u. Aufspaltung des mittleren Ringes; man erhält aliph. KW-stoffe, wie Äthan, Propan, Butan u. arom. KW-stoffe, wie Toluol, Äthylbenzol, o-Xylol usw. Br wirkt auf die Verb. III nicht ein. Rauchende HNO₃ in Eisessig führt III (R = Isobutyl) in das 2,7-Dinitroderiv. über. Die entsprechende Aminoverb. ist im Gegensatz zu Anthramin leicht diazotierbar u. kuppelt mit Naphthol AS ohne Schwierigkeit. — Die Verb. II zeigen das UV-Spektr. des Anthracens, das Spektr. der Verb. III ähnelt dem des Diphenylmethans. Die quaternären C-Atome trennen die äußeren Benzolkerne in solchem Maße, daß nicht mehr ein homogener Komplex wie im Anthracen vorliegt. Die bes. Bigg. des Anthracens sind durch die „Juxtaposition“ der drei Benzolkerne bedingt, die symm. Annelierung verleiht dem mittleren Kern eine erhöhte, auf die 9,10-Stellungen zentralisierte Rk.-Fähigkeit. Blockiert man die 9,10-Stellung durch Verbindung in quaternäre C-Atome, so verändern sich die chem. Bigg. grundlegend; dies äußert sich auch in den Spektren. — Unter den Verb. I nimmt das Diisobutylderiv. eine Sonderstellung ein. Beim Vers., das als Fl. bekannte Diisobutyl-dihydroanthracen durch Einw. von W. auf Dinatriumdiisobutylanthracen zu regenerieren, entstand eine feste Verb., die bei Einw. von Br oder Chinon wieder 9,10-Diisobutylanthracen, bei der Oxydation Anthrachinon liefert. Das Spektr. gleicht dem der Verb. III; das synthet. erhaltene 9,9-Diäthyl-9,10-dihydroanthracen weist dasselbe Spektr. auf. Das feste Diisobutyl-dihydroanthracen hat demnach die Konst. VI.



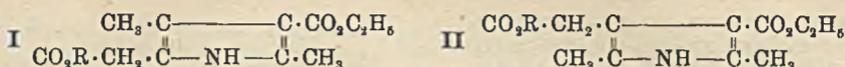
Versuche. 9,10-Diisobutyl-9,10-dihydroanthracen, C₂₂H₂₈ (I, R = iso-C₄H₉). Man setzt 200 g Anthracen in 1½ l. Ä. mit 60 g in Xylol oder Toluol in feine Verteilung übergeführtem Na um u. läßt in N-Atmosphäre, nötigenfalls unter Kühlung, 208 g Isobutylchlorid (berechnete Menge) zutropfen. Reinigung durch Auflösen in Pae. (Abscheidung von Anthracen) u. Dest. im Kathodenvakuum. Gelbes fluoreszierendes Öl. Kp._{0,01} 140–143°. n_D²⁰ = 1,5595. Viscosität bei 22,3, 36,2, 54,5 u. 66,2° 43,67, 5,24, 0,7649, 0,3168 poises. — 9,10-Diisobutylanthracen, C₂₂H₂₆ (II, R = iso-C₄H₉), durch Dehydrierung des vorigen mit Chinon in sd. Xylol. Grünlichgelbe Nadeln aus Ä., F. 132–133°. — 9,9,10-Tetraisobutyl-9,10-dihydroanthracen, C₃₀H₄₄ (III, R = iso-C₄H₉), aus dem vorigen durch Umsetzung mit Na in Ä. u. Behandlung der entstandenen Na-Verb. mit Isobutylchlorid. Tafeln aus Ä., triklin (SPAENHAUER). — 9,10-Diisobutyl-9,10-dihydroanthracen-9,10-dicarbonensäure, C₂₄H₂₈O₄, aus der Na-Verb. des 9,10-Diisobutylanthracens u. CO₂ in Äthyläther. Tafeln aus Eisessig, F. 255–257° (Zers.). Daneben entsteht ein amorphes Prod., offenbar Gemisch von Mono- u. Dicarbonensäure. — 9,10-Diisobutyl-1,2,3,4,5,6,7,8,9,10-dekahydroanthracen, C₂₂H₃₆ (V, R = iso-C₄H₉), aus I (R = iso-C₄H₉) u. H₂ in Ggw. von RANEY-Ni bei 100 at u. 160–180°. Nadeln aus absol. Ä., F. 86–87°. Oxydationsverss. gaben keine definierten Produkte. Ein öliges Nebenprod. der Hydrierung ist wohl als Gemisch von Tetra-, Hexa- u. Octahydroderivv. anzusehen. — Hydrierung von Tetraisobutyl-dihydroanthracen u. Addition von Br-Dampf durch verschied. Anthracenderivv. s. Original. — 9,10-Diisobutylanthracen gibt mit rauchender HNO₃ in sd. Eisessig Anthrachinon, 2,7-Dinitro-9,9,10,10-tetraisobutyl-dihydroanthracen, C₃₀H₄₂O₄N₂, aus Tetraisobutyl-dihydroanthracen u. HNO₃ in Eisessig bei kurzem Kochen. Nadeln aus Eisessig, F. 232–233°. Gibt bei der Oxydation mit CrO₃ in Eisessig 2,7-Dinitroanthrachinon. Als Nebenprod. der Nitrierung

entsteht ein Gemisch von Di- u. Trinitroverb. (F. ca. 250°), das bei der Oxydation gelbe Nadeln, F. >330°, liefert. 2,7-Diamino-9,9,10,10-tetraisobutyl-dihydroanthracen, C₃₀H₄₆N₂, durch Red. der Nitroverb. mit Zn-Staub in sd. Eisessig. Nadeln aus verd. A., erweicht bei 150°—160°. — 9,9-Diisobutyl-9,10-dihydroanthracen, C₂₂H₂₈ (VI), durch Zers. der Na-Verb. des 9,10-Diisobutylanthracens mit A. u. W., ferner bei der Einw. von AlCl₃ auf 9,10-Diisobutyl-9,10-dihydroanthracen bei gewöhnlicher Temperatur. Tafeln aus A., F. 97—98°. Gibt bei der Oxydation mit CrO₃ in Eisessig Anthrachinon, bei der Dehydrierung mit Chinon oder mit Br bei 140—150° 9,10-Diisobutylanthracen, F. 137—138°. Verss. zur Synth. von VI nach verschied. Verf. waren erfolglos. Isobutylanthron, C₁₈H₁₈O (VII), aus Anthron u. Isobutylbromid in verd. KOH. Nach Dest. im Kathodenvakuum Krystalle aus Lg., F. 79—80,5°. Bei längerer Rk.-Dauer oder bei Anwendung von Isobutyljodid statt des Bromids erhält man Isobutylloxanthron, C₁₈H₁₈O₂ (VIII), F. 128—130°. — Absorptionsspektren von Anthracen, 9,10-Dibutyl-, Diisobutyl-, Diisoamyl- u. Dioctyl-9,10-dihydroanthracen, 9,10-Diisobutyldekahydroanthracen, 9,10-Diisobutylanthracen, Diäthylanthron, 9,9-Diäthyl- u. 9,9-Diisobutyl-9,10-dihydroanthracen, 9,10-Dipropyl-9,10-dibutyl-9,10-dihydroanthracen, 9,9,10,10-Tetraisobutyl- u. Tetraisoamyl-dihydroanthracen u. Diphenylmethan in Hexan u. von Anthron in absol. A. s. Original. (Ann. Office nat. Combustibles liquides 12. 97—147. Jan./Febr. 1937. Straßburg, Univ.) OSTERTAG.

Louis F. Fieser und Arnold M. Seligman, 4,10-Ace-1,2-benzanthracen. (Vgl. C. 1937. I. 4108.) Vff. synthetisieren 4,10-Ace-1,2-benzanthracen nach dem etwas modifizierten ELBSSchen Verfahren. Diese pyrolyt. Rk. verläuft in beiden möglichen Richtungen, wenn sowohl ein 5-, als auch ein 6-gliedriger Ring zur Kondensation zur Verfügung stehen. 1,9-Trimethylenderivv. des Anthracens wandeln sich bei der Pyrolyse leicht in Phenanthren-derivv. um. — β-5-Hydrindoylpropionsäure, C₁₃H₁₄O₃: Aus Hydrinden u. Bernstein-säureanhydrid u. AlCl₃ in Tetrachloräthan-Nitrobenzol, F. 125—125,5°. — γ-5-Hydrindoylbuttersäure, C₁₃H₁₆O₂: Aus dem vorigen mit amalgamiertem Zink in HCl, F. 54,9 bis 55,2°. — Daraus mit Thionylchlorid das Säurechlorid (Kp.₁₀ 170°), aus diesem mit AlCl₃ in CS₂: 6,7-Cyclopenteno-1-tetralon, C₁₃H₁₄O, Kp.₂ 151—152°. — 6,7-Cyclopenteno-tetralin, C₁₃H₁₆: Durch Red. des vorigen mit Zink in wss.-alkoh. HCl, Kp.₃ 104—106°. — 5-Benzoyl-6,7-cyclopentenotetralin, C₂₀H₂₀O: Aus dem vorigen mit Benzoylchlorid u. AlCl₃ in Tetrachloräthan-Nitrobenzol, Kp._{0,5} 183—185°, Kp._{3,5} 215—217°. — 1-Benzoyl-2,3-cyclopentenonaphthalin, C₂₀H₁₆O: Aus dem vorigen durch Se-Dehydrierung. Kp._{1,5} 215 bis 220°. — 4,10-Ace-1,2-benzanthracen, C₂₀H₁₄: Aus dem vorigen durch Erhitzen auf 405°. Isoliert über das Pikrat, C₂₀H₁₄·C₆H₃O₇N₃ (F. 148—149°), F. 138,5—140°. — 1,2-Benzanthrachinon-4-essigsäure, C₂₀H₁₂O₄: Aus dem vorigen mit Kaliumbichromat-Eisessig, F. 228—229,5°. — Durch Pyrolyse von 5-Benzoyl-6,7-cyclopentenotetralin: Δ³-Dehydro-3,4-trimethylenisobenzanthracen (?), C₂₀H₁₆, F. 144,5—145°. — Pikrat, C₂₀H₁₆·C₆H₃O₇N₃, F. 136—137°. — Daraus durch Oxydation: Phenanthren-3,9-dicarbon-säureanhydrid, C₁₆H₈O₃, F. 280,5—281°. — Aus den Mutterlauge der vorletzten Verb. über das Pikrat, C₂₀H₁₈·C₆H₃O₇N₃ (F. 131—132°): 1',2',3',4'-Tetrahydro-4,10-ace-1,2-benzanthracen, C₂₀H₁₈, F. 106—107°. — Daraus durch Se-Dehydrierung: 4,10-Ace-1,2-benzanthracen, C₂₀H₁₄, F. 135—136°. (J. Amer. chem. Soc. 59. 883—87. Mai 1937. Cambridge, Mass., Harvard Univ.) CARO.

Henri Wuyts, Einige neuere Untersuchungen auf dem Gebiet der Schwefel und Stickstoff enthaltenden Ringe. Zusammenfassender Vortrag (vgl. C. 1936. I. 4725; LIFSCHITZ u. FROENTJES, C. 1937. I. 2363). (Bull. Soc. chim. Belgique 46. 27—45. Febr. 1937. Brüssel.) OSTERTAG.

Heisaburo Kondo, Setsuro Ohno und Shuzo Irie, Untersuchungen über einige Pyrrolterivate. IV. Kondensation von β-Bromlävulinsäureester mit Acetessigestern und Ammoniak. (III. vgl. C. 1937. I. 3801.) Diese Kondensation, ausgeführt mit β-Bromlävulinsäuremethyl- u. -äthylester, führte zu Verb. von der Zus. C₁₂H₁₇O₄N u. C₁₃H₁₉O₄N mit negativer Fichtenspannk. u. positiver EHRlichscher Rk. Danach konnten I oder II vorliegen, gebildet aus je 1 Mol. der Komponenten durch Austritt von 2 H₂O u. HBr. II kommt nicht in Betracht, denn II (R = C₂H₅) ist bekannt u. zeigt F. 109—110°, während obige Verb. C₁₃H₁₉O₄N bei 84° schmilzt. Die Richtigkeit der Formel I wurde wie folgt bewiesen: Die Estersäure I (R = H) wurde nach der Vorschrift von FISCHER u. BARTHOLOMÄUS (Ber. dtsh. chem. Ges. 45 [1912]. 1923) dargestellt u. mit Diazoäthan verestert. Der so erhaltene Ester (F. 83,5°) gab zwar mit dem obigen eine F.-Depression von 2—2,5°, aber die durch Verseifung des obigen Esters erhaltene Estersäure gab mit der Vgl.-Substanz keine F.-Depression.

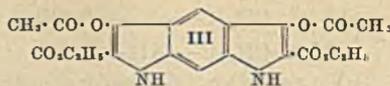


Versuche. β -Bromlävulinsäure (F. 59°) mit 5%₀ig. methanol. bzw. äthanol. HCl 2 Tage stehen gelassen usw. *Methylester*, Kp.₁₃ 102—110°. *Äthylester*, Kp.₁₆ 103 bis 107°. — *2,4-Dimethyl-3-carbäthoxyppyrryl-5-essigsäureester* (I). Je 1 Mol. β -Bromlävulinsäurester u. Acetessigester in absol. Ä. gelöst, ca. 24 Stdn. lang trockenes NH₃ eingeleitet u. wie üblich aufgearbeitet. *Methylester*, C₁₂H₁₇O₅N, aus Ä.-PAE. Krystalle, F. 121—122°. *Äthylester*, C₁₃H₁₈O₄N, bei 81° sinternd, F. 84°. — Verseifung des Äthylesters mit 0,5-n. alkoh. KOH ergab: 1. *2,4-Dimethyl-3-carbäthoxyppyrryl-5-essigsäure*, aus verd. A. Nadeln, Zers. 152—153°. 2. *2,4-Dimethyl-3-carboxypyrryl-5-essigsäure*, C₉H₁₁O₄N, Zers. 216°. — Bei der Darst. der I (R = H) nach l. c. (ebenfalls Zers. 152 bis 153°) entsteht als in Alkali unlösl. Nebenprod. *2,4,5-Trimethylpyrryl-3-carbonsäure-äthylester*, C₁₀H₁₅O₂N, aus verd. A. Krystalle, F. 98°, nach Vakuumsublimation F. 100 bis 101°. (J. pharmac. Soc. Japan 57. 78—81. April 1937. Tokio, Chem. Labor. „Itsuu“. [Nach dtsh. Ausz. ref.] LINDENBAUM.

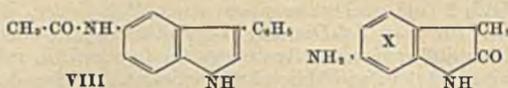
Paul Ruggli und Richard Grand, *Über Derivate des m- und p-Phenylendiamins, sowie des 6-Aminooxindols*. 29. Mitt. über Stickstoff-Heterocyclus. (28. vgl. C. 1937. I. 4235.) In Fortsetzung früherer Synthesen von Benzodipyrrolderiv. (C. 1937. I. 85 u. früher) haben Vff. die Frage geprüft, ob man von den Phenylendiaminen aus durch Substitution am N zu Prodd. gelangen kann, welche zum Indolringschluß befähigt sind. Aus den spärlichen Literaturangaben kann man schließen, daß hier Schwierigkeiten auftreten. — I. Durch Umsetzen von m- u. p-Phenylendiamin u. Benzidin mit Brommalonester wurden die Verb. I (m u. p) u. II erhalten. Die m-Verb. I spaltete beim Erhitzen A. ab. Das Rk.-Prod. konnte nur als Acetylderiv. kryst. erhalten werden, u. dessen Analyse stimmte auf III; doch ist auch eine angulare Struktur denkbar. Reinausbeute nur 7%. Die Alkalischmelze des III ergab keinen indigoiden Farbstoff. Ringschlußvers. mit der p-Verb. I u. mit II führten nur zu amorphen Substanzen. — Um zu prüfen, ob man solche Ringschlüsse nicht mit anderen Mitteln bei mäßigerer Temp. erzielen kann, ließ man Phenylisocyanat auf den Anilinomalonester wirken. Das Rk.-Prod. war IV, gebildet durch Aufnahme von C₆H₅-NCO u. Abspaltung von C₂H₅OH. — II. Vers., p-Phenylendiglycin, C₆H₄(NH-CH₂-CO₂H)₂^{1,4}, mit SOCl₂ umzusetzen u. das Säurechlorid mit AlCl₃ zu cyclisieren, führten zu nicht krystallisierenden, anscheinend polymol. Substanzen. — III. Durch Kondensation von m-Phenylendiamin mit ω -Bromacetophenon wurde V erhalten, aber mit so geringer Ausbeute, daß Ringschlußvers. noch nicht ausgeführt werden konnten. Mit m-Nitroanilin entsteht analog VI, welches sich nicht cyclisieren ließ. Mit der p-Verb. V (Ausbeute ebenfalls gering) wurden Ringschlußvers. ausgeführt. Mit sauren Mitteln (Eisessig-HCl, konz. H₂SO₄) trat nur Salzbdg. ein; mit Anilin- oder p-Phenylendiaminhydrochlorid entstanden keine kryst. Substanzen. — Das aus p-Aminoacetanilid u. ω -Bromacetophenon glatt erhaltene VII konnte durch Erhitzen mit dem Aminhydrochlorid einseitig cyclisiert werden. Das Rk.-Prod. ist VIII oder eher IX, da durch Erhitzen von Anilin mit ω -Bromacetophenon bekanntlich nicht das erwartete β -, sondern α -Phenylindol entsteht. — IV. Vff. haben ferner das β -Aminooxindol (X) zu ihren Vers. herangezogen, da es als ringförmig acyliertes m-Phenylendiamin betrachtet werden kann, u. seine Darst. verbessert. In der Absicht, ein N-Methylhydrazinooxindol darzustellen u. mit diesem die FISCHERSCHE Indolsynth. auszuführen, haben Vff. das *p-Toluolsulfonyl-X* methyliert. Dabei entstand XI nur in mäßiger Menge; Hauptprod. war ein in Alkali unlösl. *Dimethylderiv.*, wahrscheinlich XII (R = Toluolsulfonyl). Dieses wurde zu XII (R = H) verseift u. dann zu XII (R = NO) nitrosiert. Red. des letzteren auf verschied. Art ergab kein Hydrazin. — β -[Chloracetamino]-oxindol wurde durch AlCl₃ in CS₂ nicht angegriffen u. in der AlCl₃-NaCl-Schmelze völlig zerstört. — Schließlich wurde *6-Acetaminooxindol* nitriert; das NO₂ dürfte Stellung 5 einnehmen. Vers., durch Red., Verseifung u. Kondensation mit Ameisen- oder Essigsäure einen Imidazolring anzugliedern, waren erfolglos.

Versuche. *m-Phenylendi-[aminomalonester]* (I), C₂₀H₂₈O₈N₂. Mol. Mengen der Komponenten verrieben, 2 Tage stehen gelassen, mit verd. HCl gewaschen. Aus A. Nadeln, F. 79°, lösl. in konz. HCl. — *p-Phenylendi-[aminomalonester]* (I), C₂₀H₂₈O₈N₂, aus A. Nadeln, F. 108°. — *Benzidindimalonester* (II), C₂₆H₃₂O₈N₂, aus A. u. Amylalkohol, F. 134°. — *2,6-Dicarbäthoxy-3,5-diacetoxy-m-benzodipyrrol* (III), C₂₀H₂₀O₈N₂. I (m-Verb.) im Bad 25 Min. auf 210° erhitzt (starkes Schäumen infolge A.-Abspaltung),

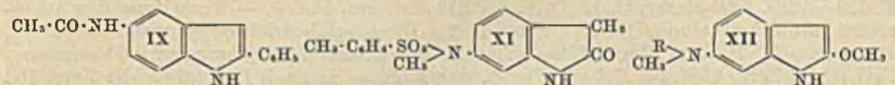
- I (CO₂C₆H₅)₂CH·NH·C₆H₄·NH·CH(CO₂C₆H₅)₂,
 II (CO₂C₆H₅)₂CH·NH·C₆H₄·C₆H₄·NH·CH(CO₂C₆H₅)₂,
 V C₆H₅·CO·CH₂·NH·C₆H₄·NH·CH₂·CO·C₆H₅,
 VI NO₂·C₆H₄·NH·CH₂·CO·C₆H₅,



- C₆H₅·N—CH—CO₂C₆H₅,
 IV CO—N(C₆H₅)—CO



- VII CH₃·CO·NH·C₆H₄·NH·CH₂·CO·C₆H₅,

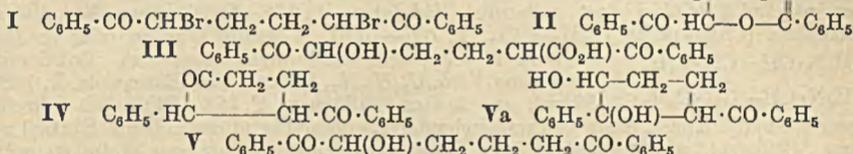


mit Acetanhydrid u. Na-Acetat 9 Stdn. gekocht, in W. gegossen, zählf. Prod. mit etwas A. verrieben. Aus A. dunkelgelbe bis braune Kryställchen, F. 180°. — *1,3-Diphenyl-2,5-dioxo-4-carbäthoxytetrahydroimidazol* (IV), C₁₈H₁₆O₄N₂. Gleiche Mengen der Komponenten 1 Stde. auf 145° erhitzt, nach längerem Stehen mit Bzl. aufgenommen, Filtrat verdampft, mit PAc. verrieben. Aus verd. A. Nadelchen, F. 134,5°. — *Diphenacyl-m-phenyldiamin* (V), C₂₂H₂₀O₂N₂. 1 Mol. Diamin in Ä.-A. (4:1) gelöst, 1 Mol. ω-Bromacetophenon in A. zugegeben, am nächsten Tag Krystallgemisch mit salzsaurem W. gewaschen, Rückstand in heißem A. suspendiert u. Pyridin bis zur Lsg. zugesetzt. Hellgelbe Krystalle, F. unscharf 164°. — *Phenacyl-m-nitroanilin* (VI), C₁₄H₁₂O₃N₂. Darst. in sd. A. (1 Stde.). Aus Essigester orangene Nadeln, F. 168°. — *Diphenacyl-p-phenyldiamin* (V), C₂₂H₂₀O₂N₂. Darst. in A. unter Zusatz von festem Na₂CO₃; 15 Min. auf 55–60°, kurz auf 70° erwärmt, in Eis gekühlt, Nd. mit verd. HCl aufgekocht. Aus Pyridin-A. (1:1) hellorangene Nadeln, F. unscharf 151°. *Pikrat*, gelbe Krystalle, F. 124°. *Diacetylderiv.*, aus Eisessig Krystalle, F. 227°. — *p-Acetaminophenacylanilin* (VII), C₁₇H₁₆O₃N₂. Darst. wie beim vorigen. Aus A. hellgelbe Nadeln, F. 173°. Lieferte durch Erhitzen mit Eisessig-konz. HCl (1:1) u. etwas Zn-Staub merkwürdigerweise *Diphenacyl-p-phenyldiamindihydrochlorid*, C₂₂H₂₂O₂N₂Cl₂, aus verd. salzsaurem A. Krystalle; daraus mit NaOH freies V. — *5-Acetaminophenyloindol* (VIII oder IX), C₁₆H₁₄ON₂. 2 g VII mit 0,2 g p-Aminoacetanilidhydrochlorid 10 Min. auf 170–175° erhitzt, mit A. aufgenommen, Filtrat mit W. gefällt. Aus Eisessig, F. 217°.

2,4-Dinitrophenylessigsäureäthylester. Säure mit absol. A. u. konz. H₂SO₄ 5 Stdn. gekocht, in W. gegossen, ausgeäthert, mit NaHCO₃ gewaschen usw. Dickes Öl; ohne weiteres verwendet. — *2,4-Diaminophenylessigsäureäthylester*, C₁₀H₁₄O₂N₂. 16 g des vorigen in 100 ccm A., 100 ccm Essigester u. 20 ccm W. mit 16 g Ni-Katalysator hydriert, Filtrat im Vakuum u. CO₂-Strom bei 40° stark eingengt. Aus A. Nadeln, F. 75°. *Pikrat*, aus verd. alkoh. Pikrinsäure gelbe Krystalle, Zers. 165–215°. *Diacetylderiv.*, aus A. Krystalle, F. 190°. *Dibenzoylderiv.*, aus A. Krystalle, F. 161°. — *6-Aminooxindol* (X), C₈H₈ON₂. Wie vorst. aus Dinitroester erhaltene Red.-Lsg. durch Tierkohle abgesaugt, sofort mit HCl versetzt, im Vakuum bei 40–50° stufenweise eingedampft, Hydrochlorid in wss. Lsg. mit NH₄OH zerlegt. Aus A. Nadeln, F. ca. 200° (Zers.). — *6-[p-Toluolsulfamino]-oxindol*, C₁₅H₁₄O₃N₂S. In Pyridin mit p-Toluolsulfochlorid bei 0°; über Nacht stehen gelassen. Aus A. Nadeln, F. 228–229°, leicht lösl. in NaOH. — *N,O-Dimethylderiv.* (XII, R = CH₃·C₆H₄·SO₂), C₁₇H₁₈O₃N₂S. Aus vorigem in 10%_{ig} NaOH mit (CH₃)₂SO₄; schließlich alkal. Gemisch 15 Min. erwärmt. Aus A.-wenig Chlf. Tafeln, F. 203°. — *N-Monomethylderiv.* (XI), C₁₆H₁₆O₃N₂S. Aus dem alkal. Filtrat des vorigen mit HCl. Aus Pyridin, F. 253°. — *N,O-Dimethyl-6-aminooxindol* (XII, R = H), C₁₀H₁₂ON₂. Vorvoriges mit 80%_{ig} H₂SO₄ 20 Min. auf 135–150° erhitzt; beim Abkühlen Krystallbrei des Sulfats; vorsichtig W. bis zur Lsg. zugefügt, mit NaOH gefällt. Aus A. Krystalle, F. 165–166°. — *Nitrosoderiv.* (R=NO), C₁₀H₁₁O₂N₃. In wenig konz. HCl mit NaNO₂ unter Kühlung. Aus 50%_{ig} A., dann essigsauerm Aceton hellbraune Nadeln, F. 137°. — *6-[Chloracetamino]-oxindol*, C₁₀H₉O₂NCl. Aus X in Dioxan-Ä. (5:3) mit äther. Chloroacetylchloridls. unter Eiskühlung (24 Stdn.). Sehr schwer lösl., graues Pulver, Zers. > 270°. — *6-Acetaminooxindol*, C₁₀H₁₀O₂N₂. In Pyridin mit Acetanhydrid. Nach Auskochen mit A., W., Aceton, Essigester u. Chlf. braune, sehr schwer lösl. Kryställchen, Zers. > 335°. — *5-Nitroderiv.*, C₁₀H₉O₄N₃. 1 g des vorigen in 5 ccm rote HNO₃ (D. 1,51) eingetragen (Temp. —12 bis 0°), auf Eis gegossen. Aus Nitrobenzol rotbraune Tafeln, Zers. 250–300° (Helv. chim. Acta 20. 373–86. 3/5. 1937. Basel, Univ.)

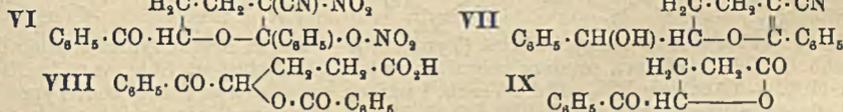
LINDENBAUM.

Reynold C. Fuson, Arnold Lippert, R. V. Young und H. H. Hully, Ein Cyclopentanderivat aus 1,4-Dibrom-1,4-dibenzoylbutan. Das aus 1,4-Dibrom-1,4-dibenzoylbutan (I) u. NaCN entstehende Cyandihydropyran (II) geht beim Erhitzen mit H₃PO₄ in IV über, das früher aus I auf anderem Wege erhalten wurde (vgl. FUSON u. FARLOW, C. 1934. II. 3376; BABCOCK u. FUSON, C. 1937. I. 1413). Bei der Überführung von I in IV wird CN zu CO₂H hydrolysiert u. der Pyranring aufgespalten; die so entstehende Säure III spaltet CO₂ ab u. geht in V über, das sich über Va in IV umwandelt. Diese Ansicht wurde dadurch bestätigt, daß das von δ-Brom-δ-benzoylvaleriansäure aus synthetisierte Benzoat von V beim Erhitzen mit H₃PO₄ ebenfalls in IV übergeht. — 2-Phenyl-3-benzoylcyclopentanon (IV), aus II oder dem Benzoat



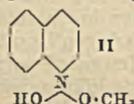
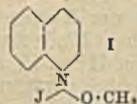
von V beim Erhitzen mit 85^o/_{ig} H₃PO₄ u. A. unter Rückfluß. Krystalle aus A., F. 159 bis 159,5^o (korr.). — δ-Brom-δ-benzoylvaleriansäure, C₁₂H₁₃O₃Br, aus δ-Benzoylvaleriansäure u. Br in heißem CCl₄. Krystalle aus Äthylacetat + PAe., F. 109—110^o. 1-Brom-1,4-dibenzoylbutan, C₁₈H₁₇O₂Br, durch Erwärmen des vorigen mit SOCl₂ auf dem W.-Bad u. Eintragen des erhaltenen Chlorids in eine kalte Suspension von AlCl₃ in Bzl., F. 62 bis 63^o. 1-Benzoyloxy-1,4-dibenzoylbutan, C₂₅H₂₂O₄ (Benzoat von V), aus dem vorigen u. Na-Benzoat in sd. verd. A. Krystalle aus Äthylacetat + PAe., F. 110—111^o. (J. Amer. chem. Soc. 58. 2633—34. Dez. 1936. Urbana [Ill.], Univ. of Illinois.) Og.

H. H. Hully, F. H. Brock und Reynold C. Fuson, Dihydro-1,4-pyrane. V. Die Struktur der 3-Cyanderivate. (IV. vgl. C. 1934. I. 1979.) Die früher angenommene Konst. der aus 1,4-Dibrom-1,4-dibenzoylbutan u. NaCN entstehenden Cyanverb. (Formel II des vorst. Ref.) wird durch weitere Vers. gestützt. HNO₃ greift an der Doppelbindung an u. liefert den Salpetersäureester eines Nitroalkohols (VI). Die katalyt. Hydrierung läßt dagegen die Doppelbindung unverändert u. red. die CO-Gruppe zu CHO; der entstandene Alkohol VII gibt mit HNO₃ ebenfalls VI. Ozonspaltung bewirkt Ringöffnung; das Spaltprod. (VIII) gibt mit Alkali Benzoessäure, H₂C·CH₂·C(CN)·NO₂



Bernsteinsäure u. a. Produkte. Beim Vers. zur Synth. von VIII aus γ-Brom-γ-benzoylbuttersäure u. Ag-Benzoat entstand ausschließlich γ-Benzoylbutyrolacton (IX). — Salpetersäureester, C₁₉H₁₅O₇N₃, aus der Verb. II des vorst. Ref. u. HNO₃ (D. 1,42) in Eisessig bei 100^o oder aus VII u. rauchender HNO₃ bei 0^o. Krystalle aus A., F. 139,5 bis 140^o unter Entw. von Stickoxyden. — 2-Phenyl-3-cyan-6-α-oxybenzyl-5,6-dihydropyran (VII), aus II u. H₂ + PtO₂ in Äthylacetat bei 3 at. Krystalle aus verd. A., F. 110—113^o. Geht bei der Oxydation mit CrO₃ in Eisessig wieder in II über. Phenylurethan, C₂₆H₂₂O₂N₂, Krystalle aus A., F. 137—138^o. γ-Benzoyloxy-γ-benzoylbuttersäure, C₁₈H₁₆O₅ (VIII), aus II u. Ozon in Eisessig; Zers. des Ozonids mit Wasser. Krystalle aus Äthylacetat + PAe., F. 113^o. Gibt mit NaOH Benzoessäure u. Bernsteinsäure. Semicarbazon, C₁₉H₁₅O₅N₃, aus verd. A., F. 190—195^o (Zers.). (J. Amer. chem. Soc. 58. 2634—35. Dez. 1936. Urbana [Ill.], Univ. of Illinois.) OSTERTAG.

M. Henze, Über das Jodmethylat des Chinolin-N-oxyds. Chinolin-N-oxyd (aus Ä.) gibt mit JCH₃ bei 40^o das Jodmethylat (I) vom F. 70—75^o, im Gegensatz zum Chinaldin-N-oxyd. I wird von 5^o/_{ig} NaOH in das Chinolin-N-methoxyammoniumhydroxyd, C₁₀H₁₁O₂N (II) übergeführt. Krystalle, F. 66—68^o. Pikrat, F. 155^o, aus Äthylalkohol.



II zerfällt bereits in Ä. in HCHO (Nachw. als p-Nitrophenylhydrazon u. als Kondensationsprod. mit Dimedon) u. Chinolin (Nachw. als Chloroaurat u. Pikrat). DECKERSche Umlagerung tritt nicht ein. Der Zerfall steht in Analogie zu

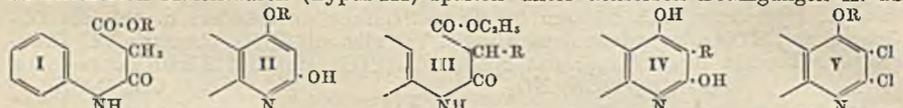
dem Zerfall entsprechender Verb. der Fettreihe (Trimethylamin-N-oxyd) (MEISENHEIMER, Liebigs Ann. Chem. 397 [1913]. 273). Wie dort läßt sich auch am Chinolin nachweisen, daß von den 5 N-Valenzen eine eine bes. Stellung einnehmen muß. Denn wenn das Chlorhydrat des Chinolin-N-oxyds mit Na-Methylat in Methanol umgesetzt wird, so muß das *Chinolinhydroxylammoniummethylat* entstehen, dem formelgemäß ebenfalls die Konst. II zukommen würde. Nach Filtrieren vom NaCl u. Abdest. des Methanols besteht aber der Rückstand aus Chinolin-N-oxyd, während HCHO nicht nachzuweisen ist. (Ber. dtsh. chem. Ges. 70. 1270—73. 9/6. 1937. Innsbruck, Univ.)

HEIMHOLD.

M. Henze, *Über das Verhalten einiger Pyridin- und Chinolinabkömmlinge bei der Belichtung. Benzalchinaldin* (I) entstand aus den Komponenten in Essigsäureanhydrid oder mit ZnCl₂ (*Chlorhydrat*, gelbgrüne Nadelchen, F. 178—180°) neben *Benzylidendichinaldin* (*Chlorhydrat*, C₂₇H₂₄N₂Cl₂, F. 150—155°). I wurde trocken oder in Bzl. mehrere Wochen dem Sonnenlicht ausgesetzt. Dabei entstand eine Verb. C₃₄H₂₆N₂, Prismen aus Essigester, F. 198°. C₉H₈N·CH—CH·C₆H₅ Pikrat, aus Aceton Täfelchen, F. 228—230°. Vf. schreibt dieser Verb. die Konst. eines Tetramethylenderiv. entsprechend der nebenst. Formel zu. Verss., Stilbazol. sowie Pyridyl- bzw. Chinolyacrylsäure in analoger Weise zu polymerisieren schlugen fehl. (Ber. dtsh. chem. Ges. 70. 1273—74. 9/6. 1937. Innsbruck, Univ.)

HEIMHOLD.

André Meyer und Paul Heimann, *Neues Verfahren zur Synthese von Derivaten des 2,4-Dioxychinolins (4-Oxycarboxystyrls), ausgehend von Malonsäureestern und aromatischen Aminen*. Es sollte möglich sein, Malonsäuremonoesterarylamide (Typus I), welche durch Erhitzen von Malonestern mit Arylaminen erhältlich sind, durch Eliminierung von R·OH zum 2,4-Dioxychinolin u. seinen Derivv. zu cyclisieren. Die Verss. haben gezeigt, daß die Verb. I, wenn man sie in auf ca. 250° erhitztes Paraffinöl einträgt, zwar eine Cyclisierung erleiden, aber nicht unter Abspaltung von Alkoholen, sondern von W. u. Bldg. von in Stellung 4 verätherten 2,4-Dioxychinolinen (Typus II). Ausbeuten meistens sehr gut. Die Konst. dieser Verb. wird hauptsächlich durch KMnO₄-Oxydation zur 4,6-Dioxynicotinsäure gestützt. — Monoesterarylamide von substituierten Malonsäuren (Typus III) spalten unter denselben Bedingungen A. ab

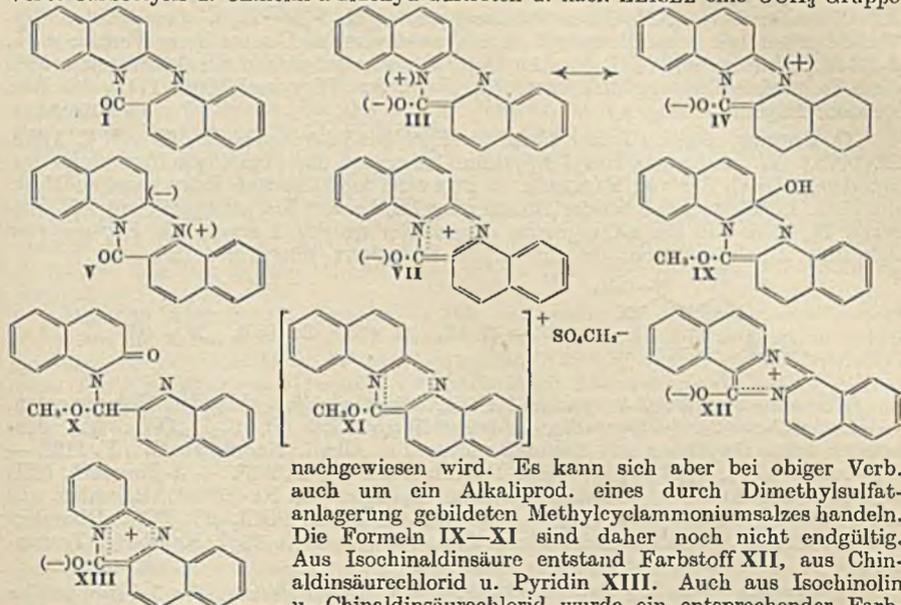


u. liefern substituierte Dioxychinoline (Typus IV). — Durch Acetanhydrid werden die Verb. I nicht cyclisiert, sondern gespalten unter CO₂-Verlust u. Bldg. von Ar·NH·CO·CH₃. — Läßt man PCl₅ auf die Verb. I wirken, so entstehen Verb. vom Typus V. Die freien Säuren, Ar·NH·CO·CH₂·CO₂H, liefern chlorierte Chinoline. — Neu dargestellt wurden: 4-Äthoxy-6-chlor-2-oxychinolin, C₁₁H₁₀O₂NCl, F. 91°. 4-Äthoxy-6-methyl-2-oxychinolin, C₁₂H₁₃O₂N, F. 138°. 4-Äthoxy-8-methyl-2-oxychinolin, C₁₂H₁₃O₂N, F. 190°. 3-Äthyl-6-chlor-2,4-dioxychinolin, C₁₁H₁₀O₂NCl, F. 264°. 3-Äthyl-8-methyl-2,4-dioxychinolin, C₁₂H₁₃O₂N, F. 218°. 4,6-Dichlor-2-oxychinolin, C₉H₈ONCl₂, F. 138°. 2,3,8-Trichlor-4-äthoxychinolin, C₁₁H₈ONCl₃, F. 63,5°. 2,3,4,6-Tetrachlorchinolin, C₉H₅NCl₄, F. 127°. 2,4-Dichlor-8-methoxychinolin, C₁₀H₇ONCl₂, F. 92°. (C. R. hebdomadaire Acad. Sci. 204. 1204—07. 19/4. 1937.)

LINDENBAUM.

F. Krollpfeiffer und K. Schneider, *Über Farbstoffe aus Chinaldin- und Isochinaldinsäure*. Die von BESTHORN u. IBELE (Ber. dtsh. chem. Ges. 37 [1904]. 1236) aufgefundenen Chinolinfarbstoffe, denen die Konst. I zukommen soll, wurden von den Vf. aufs neue untersucht. Verss., Zwischenprod. der Bldg. dieser Farbstoffe zu erhalten, blieben ergebnislos. Es gelang, die Darst. von Chinaldinsäureanhydrid, das sehr leicht unter CO₂-Abspaltung in I übergeht. Formel I befriedigt nicht, da das Auftreten eines mit 5 nichtpolaren Valenzen an C gebundenen N unmöglich ist. I zeigt eine Abhängigkeit der Lösungsfarbe vom Lösungsm., bedingt durch eine Bandenverschiebung, wie sie bes. bei Verb. mit Dipolcharakter beobachtet wurde. Diesem Verh. entsprechen die Formeln III—V, die zueinander im Verhältnis der Mesomerie (INGOLD, C. 1936. I. 4703) stehen. IV entspricht den farbigen Enolbetainen KRÖHNKES (C. 1935. II. 1011). Nach Ansicht der Vf. ist eine Mesomerie zwischen III u. IV am wahrscheinlichsten, was die Farbigkeit dieser Verb. erklären würde (vgl. EISTERT, C. 1937. I. 2349). Daß es sich dabei nicht um ein starres Zwitterion handelt, wie es III

u. IV wiedergeben, dem wollen Vff. durch Formel VII Ausdruck geben. VII ist der Formel nach ein einfachster Vertreter der Chinocyanine. Dementsprechend ergab eine Prüfung deutliche, sensibilisierende Wrkg. auf Bromsilberemulsion. — Das Dimethylsulfatanlagerungsprod. von VII, XI geht beim Alkalisieren in eine Verb. C₂₀H₁₀O₂N₂ über, der Vff. die Konst. IX oder X geben, da bei der Spaltung dieser Verb. Carbestyryl u. Chinolin- α -aldehyd auftreten u. nach ZEISEL eine OCH₃-Gruppe



nachgewiesen wird. Es kann sich aber bei obiger Verb. auch um ein Alkaliprod. eines durch Dimethylsulfatanlagerung gebildeten Methylcyclammoniumsalzes handeln. Die Formeln IX—XI sind daher noch nicht endgültig. Aus Isochinaldinsäure entstand Farbstoff XII, aus Chinaldinsäurechlorid u. Pyridin XIII. Auch aus Isochinolin u. Chinaldinsäurechlorid wurde ein entsprechender Farb-

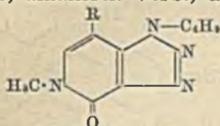
stoff erhalten.

Versuche. *Farbstoff aus Chinaldinsäure (VII)*, C₁₉H₁₂ON₂. Aus Chinaldinsäurechlorid u. Chinolin in Aceton oder Ä. mit NaCN-Lösung. Auch aus Chinaldinsäure u. Chinolin in Bzl. mit Benzoylchlorid. — *Chinaldinsäureanhydrid*, C₂₀H₁₂O₃N₂: Aus Chinaldinsäurechlorid in Ä. mit wss. Na-Acetatlg. u. Pyridin. Beim Erhitzen unter CO₂-Entw. Übergang in VII. Beim Erhitzen in W. bzw. Methanol tritt neben der Bldg. von VII (75 bzw. 51%) Verseifung zur Säure bzw. zum Methyl ester ein. — *Chinaldinsäureanilid*, C₁₆H₁₂ON₂: Aus dem vorigen u. Anilin. Nadeln aus Methanol, F. 138—139°. — *Dimethylsulfatverb.* von VII (XI): Aus den Komponenten bei ca. 90°. Gelbe Nadeln, F. 179—180° (Zers.). — *Verb.* C₂₀H₁₆O₂N₂ (IX bzw. X): Aus XI durch Kochen mit verd. NaOH. Nadeln aus Methanol, F. 213,5—214,5°. Spaltung durch Kochen mit 48%ig. HBr liefert Carbestyryl u. Chinolin- α -aldehyd. — Die Darst. der *Isochinaldinsäure* (REISSERT, Ber. dtsh. chem. Ges. 38 [1905]. 3426) wurde verbessert. Aus der Säure entstand durch Kochen mit Essigsäureanhydrid der *Farbstoff XII*, C₁₉H₁₂ON₂, dunkelrote Kryställchen, F. ca. 280° (Zers.). Auch aus Isochinaldinsäure u. Isochinolin mit Benzoylchlorid. 48%ig. HBr spaltet in Isochinolin u. Isochinaldinsäure. *Dimethylsulfatanlagerungsprod.*, C₁₉H₁₂ON₂·(CH₃)₂SO₄: Nadeln, Zers. bei 205—208°. — *Farbstoff XIII*, C₁₆H₁₀ON₂: Aus Pyridin u. Chinaldinsäurechlorid, braunrote Nadeln, F. 238—240° (Zers.). HBr spaltet in Chinaldinsäure u. Pyridin. — *Dimethylsulfatanlagerungsprod.*, gelbe Nadelchen, F. 165—168° (Zers.). *Jodid*, grüngelbe Nadelchen, F. 190° (Zers.). *Pikrat*, gelbe Nadeln, F. 193—194° (Liebigs Ann. Chem. 530. 34—50. 4/6. 1937. Gießen, Univ.) HEIMHOLD.

E. F. Bradbrook und R. P. Linstead, Phthalocyanine. Teil VIII. *1,2-Naphthalocyanine*. (VII. vgl. BARRETT, C. 1937. I. 3636.) Die in der VII. Mitt. genannten *Dicyannaphthaline* wurden auf ihre Fähigkeit, *phthalocyaninähnliche* Verbb. zu bilden, untersucht. Nur 1,2- u. 2,3-Dicyannaphthalin ergaben solche. Das 1,2-Naphthalocyanin besitzt große Ähnlichkeit mit dem entsprechenden *Phthalocyanin*, jedoch treten Isomerisationen ein u. die Isolierung von kryst. Verbb. ist schwierig. Es wurden dar-

gestellt: *Cu-1,2-naphthalocyanin*, $C_{48}H_{24}N_8Cu$, durch Erhitzen des Dinitrils mit Cu auf 260°, aus Chinolin grüne M. mit violetter Oberflächenglanz. *Cu-Chloro-1,2-naphthalocyanin*, $C_{48}H_{23}N_8ClCu$, durch Erhitzen des *Dinitrils* mit $CuCl_2$ auf 260°. — *Pb-1,2-Naphthalocyanin*, $C_{48}H_{24}N_8Pb$, lösl. in heißem Pyridin, Chinolin. *Mg-1,2-naphthalocyanin*, durch Erhitzen von 1,2-Dinitril mit geätztem Mg auf 370°/80 Min. ist durch Ä.-Extraktion aufteiler in: α -*Mg-1,2-naphthalocyanin*, $C_{48}H_{24}N_8Mg$, lösl. in Ä., Aceton, Ä., Chloroform. — β -*Mg-1,2-naphthalocyanin*, $C_{48}H_{24}N_8Mg \cdot H_2O$, diese beiden Mg-Verbb. geben bei Behandlung mit H_2SO_4 zwei verschied. metallfreie Verb.: α - u. β -*1,2-Naphthalocyanin*, $C_{48}H_{26}N_8$. An Hand der vier möglichen Strukturformeln wird diese Isomerieerscheinung diskutiert. (J. chem. Soc. [London] 1936. 1744—48. Dez. London, Imperial College.) SIEDEL.

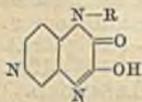
O. Bremer, *Studien in der Reihe der Pyridino-3,4-triazole*. II. (I. vgl. C. 1935. II. 1173.) Vf. stellte aus Butyl-9-pyridino-3,4-triazol das Dimethylsulfataddukt dar, aus dem er nach der von FARGHER u. FURNESS modifizierten DECKERSchen Meth. die Verb. I erhielt. I gab bei der Bromierung III, bei der Nitrierung IV, mit PCl_5 entstand II, ohne daß die α -Oxogruppe angegriffen wurde. I ergab mit Phosgen eine chlorfreie, alkalilösl. Verb., die sich in ein Bromderiv. überführen ließ.



R = H (I), Cl (II), Br (III), NO₂ (IV)

Versuche. *Butyl-9-pyridino-3,4-triazoldimethylsulfat*. Aus den Komponenten. — *Methyl-1-oxo-2-butyl-9-pyridino-3,4-triazoldihydrid-1,2* (I), $C_{10}H_{14}ON_5$: Aus dem vorigen durch Oxidation mit Kaliumferricyanid u. Alkali. Nadeln aus W., F. 112°. — *5-Nitroverb.* (IV), $C_{10}H_{13}O_3N_5$: Gelbe Rhomben aus Ä., F. 103°. — *5-Bromverb.* (III) $C_{10}H_{13}ON_5Br$: Aus I in Eisessig mit Brom in Ggw. von Na-Acetat. Rhomben aus Ä., F. 138°. — *5-Chlorverb.* (II), $C_{10}H_{13}ON_5Cl$: Aus I in $POCl_3$ mit PCl_5 . Rhomben aus Ä., F. 136°. (Liebigs Ann. Chem. 529. 288—90. 25/5. 1937. Hamburg, Tropeninst.) HEINHOLD.

O. Bremer, *Über die Reaktionsfähigkeit der Methoxyderivate des 3-Nitropyridins und über neue Derivate des 3,4-Pyridinopyrazins*. Von den Literaturangaben bzgl. des 3-Nitro-4-chlorpyridins erwiesen sich allein die von KÖNIGS u. FULDE (C. 1927. II. 2758), die das Chlorhydrat dieser Verb. erhalten hatten, u. die von REITMANN (C. 1934. I. 3597), der als erster die freie Base isolierte, als zutreffend. Die Angaben des Vf. (C. 1936. I. 2937) sind dahingehend zu korrigieren, daß die von ihm als 3-Nitro-4-chlorpyridin beschriebene Verb. in Wahrheit das 3-Nitro-4-methoxyderiv. (I) darstellt, das schon vorher von REITMANN (l. c.) synthetisiert worden war. Ursache dieses Irrtums ist die relativ große Rk.-Fähigkeit von I, das mit Aminen unter Methanolabspaltung reagiert, was beim 3-Nitro-6-methoxyppyridin nicht der Fall ist. Der Unterschied in der Rk.-Fähigkeit der beiden Isomeren kommt auch darin zum Ausdruck, daß sich I bei 170° leicht in N-Methyl-3-nitro-4-pyridon umlagert, während das Isomere beständig ist. I ließ sich zum Amin red., aus dem die 3-Chlorverb. erhalten wurde. In beiden ist die Rk.-Fähigkeit der OCH_3 -Gruppe nur noch gering. Bei der Bromierung entstand aus I 3-Nitro-4-oxy-5-brompyridin, das in das 3-Nitro-4-chlor-5-brompyridin übergeführt wurde. — In den aus dem entsprechenden Chlorverb. leicht erhältlichen Methoxynitrobromderiv. hat die OCH_3 -Gruppe allg. an Beweglichkeit zugenommen. Aus 6-Methoxy-5-brom-3-nitropyridin entstand beim Erwärmen mit Aminoäthanol das 6-(β -Oxyäthylamino)-5-brom-3-nitropyridin. Die OCH_3 -Gruppe des 3-Nitro-4-methoxy-5-brompyridins wird bereits in kaltem Methanol durch HCl verseift. — Die 3,4-Diaminopyridine reagieren nach den Angaben des Vf. in vielen Fällen wie aromat. o-Diamine. Aus 3-Amino-4-butylamino-, sowie 3-Amino-4-anilinopyridin entstanden mit Oxalester die 3,4-Pyridinopyrazinderiv. II u. III.



II R = C₄H₉

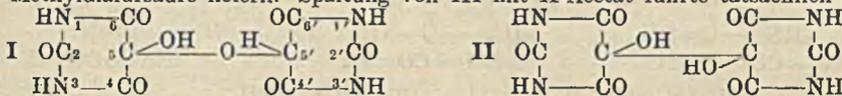
III R = C₆H₅

Versuche. *3-Nitro-4-methoxyppyridin* (I), $C_6H_6O_3N_2$: Aus 4-Pyridonnitrat das 3-Nitro-4-pyridon, daraus das 3-Nitro-4-chlorpyridin, das ohne es zu isolieren mit Methanol zum Chlorhydrat von I umgesetzt wird. I wird durch K_2CO_3 in Freiheit gesetzt. Aus Ä.-P.Ae. schwach gelbe Prismen, F. 75°. — *3-Nitro-4-pyridylmalonester*, $C_{12}H_{14}O_6N_2$: Aus I mit Na-Malonester. Kp.₃ 157°. — *3-Nitro-4-picolin*, $C_6H_6O_2N_2$:

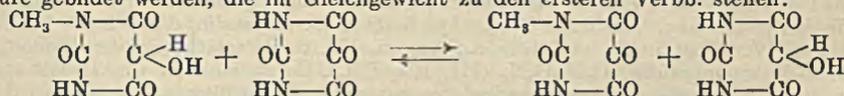
Aus dem vorigen mit verd. HCl. Kp.₃ 85°. Bei 0° Krystalle, die bei ca. 35° schmelzen. *Chlorhydrat*, F. 176° Zersetzung. — 3-Nitro-4-stilbazol, C₁₃H₁₀O₂N₂: Aus dem vorigen u. Benzaldehyd in Ggw. von Piperidin bei 160—170°. Aus verd. A. gelbe Nadeln, F. 114 bis 115°. — 3-Chlor-4-methoxyppyridin, C₆H₅ONCl: Aus 3-Amino-4-methoxyppyridin nach SANDMEYER. Kp.₃ 83—84°. *Chlorhydrat*. — 3-Nitro-4-chlor-5-bromppyridin, C₅H₃O₂N₂ClBr: Aus 3-Nitro-4-oxy-5-bromppyridin mit PCl₅ in POCl₃. Gelbliche Nadeln, F. 49—50°. — 3-Nitro-4-(β-oxyäthylamino)-5-bromppyridin, C₇H₈O₃N₂Br: Aus dem vorigen u. Aminoäthanol. Aus W. gelbe Nadeln, F. 120—121°. — 3-Nitro-4-methoxy-5-bromppyridin, C₆H₅O₃N₂Br: Aus der 4-Chlorverb. mit Na-Methylat in Methanol. Krystalle, F. 39—40°. — 3-Nitro-5-brom-6-methoxyppyridin, C₆H₅O₃N₂Br: Aus der entsprechenden Chlorverb. wie das vorige. Nadeln aus Ä., F. 89°. — 3-Nitro-5-brom-6-(β-oxyäthylamino)-ppyridin, C₇H₈O₃N₂Br: Aus dem vorigen mit Aminoäthanol bei 90—100°. Gelbe Nadeln aus Ä., F. 136°. — *N-Methyl-3-nitro-4-pyridin*, C₉H₈O₂N₂: Aus I bei 170—180°. Gelbe Krystalle, F. 220°. — 8-Oxy-9-oxo-10-butyl-3,4-pyridinopyrazin-9,10-dihydrid, C₁₁H₁₃O₂N₃: Aus 3-Amino-4-butylaminopyridin u. Oxalsäure-diäthylester bei 170°. Krystalle aus A., F. 256°. — 8-Oxy-9-oxo-10-phenyl-3,4-pyridinopyrazin-9,10-dihydrid, C₁₃H₉O₂N₃: Aus 3-Amino-4-anilinopyridin wie das vorige. Krystalle, F. höher als 325°. (Liebig's Ann. Chem. 529. 290—98. 25/5. 1937. Hamburg, Tropeninst.)

HEIMHOLD.

Dorothy Nightingale, *Studien in der Alloxantinreihe*. Dem Alloxantin kann entweder die Konst. I oder II zukommen. Beim Vorliegen von I müßten die beiden isomeren Methylverb. III u. IV sowie die asymm. Dimethylverb. V u. VI darstellbar sein. Die Hydrolyse von III müßte Methylalloxan u. Dialursäure, die von IV Alloxan u. Methylaloxantinsäure liefern. Spaltung von III mit K-Acetat führte tatsächlich zur



schnellen Abscheidung von wenig lösl. K-Dialurat in guter Ausbeute. IV lieferte unerwartet ebenfalls Dialursäure, die sich jedoch nur langsam als K-Salz abscheidet. Aus dieser Tatsache folgt Vf., daß IV in wss. Lsg. in 1-Methylaloxantinsäure u. Alloxan dissoziiert, wonach durch einen Oxydations-Red.-Prozeß 1-Methylalloxan u. Dialursäure gebildet werden, die im Gleichgewicht zu den ersteren Verb. stehen:



Bei Abscheidung der Dialursäure als K-Salz wird demnach IV völlig zers., wozu mehrere Stdn. notwendig sind, während derselbe Prozeß bei III nur wenige Min. erfordert. Ähnliche Resultate wurden bei der Spaltung von V u. VI erhalten. Diese Tatsachen stehen in Übereinstimmung mit der Formel I für Alloxantin. — Da vielleicht die isomeren *Benzoylmethylalloxantine* verschied. FF. haben könnten, wurden Verss. zur Darst. dieser Verb. ausgeführt. Die 1'-Methylverb. konnte jedoch nicht erhalten werden.

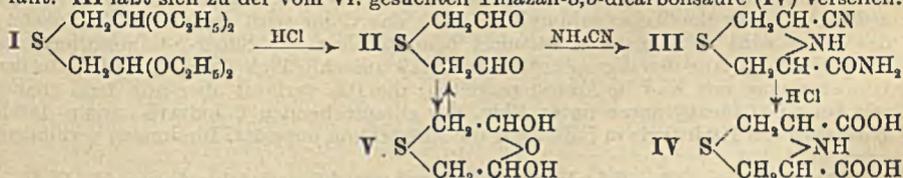
Versuche. 1-Methylalloxantin, C₆H₈O₈N₄·3H₂O (III), aus Dialursäure u. Methylalloxan (vgl. BILTZ u. HOYN, C. 1919. III. 519) oder durch Einw. von Uramil auf überschüssiges Methylalloxan in verd. HCl bei 50° 3 Stdn. lang u. Abkühlung. Die abgeschiedenen Krystalle werden mit W., A. u. Ä. gewaschen. F. 226° (Zers.). 1'-Methylverb., C₆H₈O₈N₄·3H₂O (IV), durch Einw. von Methyluramil auf Alloxanmonohydrid in verd. HCl bei 60° 2½ Stunden. Krystalle, F. 226° (Zers.). 1,3-Dimethylalloxantin (V), analog III. Liefert bei der Spaltung in kurzer Zeit in fast quantitativer Ausbeute K-Dialurat. 1',3'-Dimethylverb. (VI), analog IV. Wird ebenso langsam wie IV gespalten. *Benzoyl-1-methylalloxantin*, C₁₀H₁₂O₈N₄, durch Zusatz von Methylalloxan zu einer Lsg. von Benzoyldialursäure in heißem W. u. Abkühlen. Aus absol. Ä. Krystalle, F. 233° (Zers.). *Benzoyl-1,3-dimethylverb.*, C₁₇H₁₄O₈N₄, analog aus Dimethylalloxan. Zers. sich bei 237°. *Benzoylmethylaloxantinsäure*, C₁₂H₁₀O₈N₂, durch Zusatz von 5 g 1-Methylaloxantinsäure zu 25 g Benzoylchlorid u. ½-std. Erhitzen auf dem Ölbad, wobei HCl-Entw. bei 120° beginnt u. die Säure bei 150° in Lsg. geht. Nach Abkühlung u. mehrstd. Stehen werden die abgeschiedenen Krystalle vom Chlorid befreit. F. 185 bis 187°. Reagiert anscheinend mit Alloxanen nicht. K-Salz, C₁₂H₈O₈N₂·K·H₂O, aus der Säure u. K-Acetat in A. Krystalle. (J. Amer. chem. Soc. 59. 806—08. Mai 1937. Chicago, Univ.)

BOCK.

Wird jo nach der Krystallisationsmeth. in großen, glänzenden Blättern oder kleinen Krystallen erhalten. Lösl. in W., beim Erhitzen unter Braunfärbung. Leichtlösl. in Alkalien, weniglösl. in heißem Lg., unlösl. in Ä., Bzl., Chlf. u. Aceton. Die alkoh. Lsg. verändert sich beim Erhitzen unter Abscheidung eines unlösl. Produktes. Besitzt reduzierende Eigenschaften. *Sulfat*, $C_3H_6ON_4 \cdot \frac{3}{4}H_2SO_4$, durch Behandlung von VI mit H_2SO_4 in der Hitze bis zur völligen Aufslg. u. Aufhören der SO_2 -Entwicklung. Das beim Stehenlassen sich abscheidende gelbe Prod. wird mehrere Male aus wss. A. umgelöst. Gelbliche Krystalle. *Chlorhydrat*, $C_3H_6ON_4 \cdot HCl$, durch Behandlung von VI mit überschüssiger HCl bis zum Verschwinden des SO_2 -Geruchs u. Abkühlung. Gelbliche Krystalle, leichtlösl. in W., unlösl. in A. u. anderen Lösungsmitteln. Ließ sich nur schwierig umlösen. *3-Imido-4-N-formaldehydo-5-oxopyrazolidin*, $C_4H_6ON_4 \cdot 2CH_2O \cdot H_2O$ (VII), durch Zusatz von wss. CH_2O -Lsg. zur heißen, wss. Lsg. des Sulfats von VI bis zur Ausfällung einer amorphen M., die mit W., A. u. Ä. gewaschen wird. Lösl. in NaOH u. HCl beim Erwärmen. Spaltet beim Erhitzen zuerst CH_2O , dann Acetamid ab. *3,4-Di-(phenylthiocarbamido)-5-oxypyrazol*, $C_{11}H_{16}ON_6S_2 \cdot \frac{1}{2}H_2O$ (VIII), durch Zusatz einer konz. alkoh. Lsg. von 11 g Phenylisothiocyanat zu einer wss. Lsg. von VI, wobei sich nach Erwärmen u. Abkühlen ein gelber, flockiger Nd. abscheidet, der mit W. u. Ä. gewaschen wird. Aus A. Nadeln, die bei $120^\circ \frac{1}{2}$ Mol. W. verlieren. Weniglösl. in W., lösl. in kaltem NaOH, leichtlösl. in Eisessig. Wird durch HCl in der Wärme zersetzt. *3-Imido-4-ureido-5-oxopyrazolidin*, $C_4H_7O_2N_5 \cdot H_2O$ (IX), durch Aufslg. von VI in einer konz. Lsg. von CNOK u. Ansäuern mit 80% Essigsäure. Die abgeschiedenen gelben Krystalle werden mit W. gewaschen, Reinigung durch Umlösen aus W. mit Kohle. *5,7-Dioxyimidazolopyrazol*, $C_4H_4O_2N_4$ (X), durch Behandlung von 1 Mol IX mit 2 Moll. 40%/ig. NaOH, wobei sich die M. erwärmt u. NH_3 abgespalten wird. Aufarbeitung über das Na-Salz siehe Original. Amorphes, gelb bis braun gefärbtes Pulver, sehr wenig lösl. in Wasser. Reinigung in wss. Lsg. durch Na-Hydrosulfit, wodurch die Farbe aufgehellt wurde. Enthielt wechselnde Mengen Krystallwasser, die bei 150° abgegeben wurden. (Bull. Soc. chim. France [5] 4. 854—62. Mai 1937. Varsovie, Labor. d. Drs. HEPNER Frères.)

BOCK.

Robert D. Coghill, *Eine neue Thiazansynthese*. Acetylsulfid (I), dargestellt nach FISCHER (Ber. dtsh. chem. Ges. 42 [1909]. 1070) ist ident. mit dem Mercaptoacetal von CURTIUS (J. prakt. Chem. [2] 95 [1917]. 370). I gibt bei der Hydrolyse eine Lsg., in der ein Gleichgewicht von Thiodiacetaldehyd (II) u. 3,5-Dioxythioxan (V) vorliegt. Nur V kann durch Eindampfen der Lsg. isoliert werden. Der Diäthyläther von V läßt sich aus I darstellen. Die II u. V enthaltende Lsg. liefert mit NH_4CN 3-Nitrilothiazan-5-carbonamid (III), das als unlösl. Nd. aus dem Rk.-Gemisch ausfällt. III läßt sich zu der vom Vf. gesuchten Thiazan-3,5-dicarbonensäure (IV) verseifen.

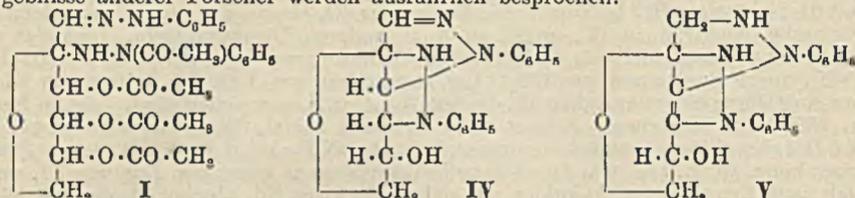


Versuche. *3,5-Dioxythioxan* (V), $C_4H_6O_3S$: Aus I mit 0,5%/ig. HCl bei 40 bis 50° . Nadeln, F. 73° . — *3-Nitrilothiazan-5-carbonamid* (III), $C_6H_9ON_3S$: Aus dem salzsauren Hydrolysat von I mit HCN u. NH_4OH bei 0° . Gelbe Nadeln aus A., F. 192° . — *Thiazan-3,5-dicarbonensäure* (IV), $C_6H_9O_4NS$: Aus III mit konz. HCl. Nadeln aus W., F. 253 — 254° Zersetzung. (J. Amer. chem. Soc. 59. 801—02. Mai 1937. New Haven, Conn., Yale Univ.)

HEIMHOLD.

E. G. V. Percival, *Die Struktur von Osazonen und die Isolierung eines neuen Hexosozonanhydrids*. Verseifung von *Tetraacetylglucosephenylosazon* (I) u. *galaktosephenylosazon* (II) bei Raumtemp. nach FREUDENBERG u. HARDER (Liebigs Ann. Chem. 433 [1923]. 230) ergab insgesamt 4 Acetylgruppen, während bei Verseifung in der Kälte nach KUNZ u. HUDSON (J. Amer. chem. Soc. 48 [1926]. 1982) oder nach WOLFROM, KONIGSBERG u. SOLTZBERG (C. 1936. II. 89) nur 3 O-Acetylene nachweisbar sind. Da nach BEHREND u. REINSBERG (Liebigs Ann. Chem. 377 [1910]. 187) der N von wahren Hydrazonen in der Kälte nur schwer acetyliert wird, dagegen der N von Phenylhydraziden leicht, hält Vf. die Formel I für wahrscheinlich. — Die in der früheren Mitt. (C. 1936. I. 2556) als *Trimethylglucosazon* beschriebene Verb. wird jetzt auf Grund

einer N-Methylbest. als *Trimethylglucosemethylphenylphenylosazon* erkannt. — Bei der Entacetylierung von I mit NaOH bei Raumtemp. entsteht ein *Dianhydrohexosazon* (III), in dem nur noch ein Hydroxyl substituierbar ist. III ist sehr stabil, kann aus konz. HCl umkryst. werden u. addiert 2 Atome Brom. III entsteht auch aus II in derselben Weise. Vf. diskutiert für III die Formeln IV u. V. IV setzt voraus, daß bei der Bldg. aus I oder II in einem Falle WALDENSCHE Umkehrung am C⁴ stattfindet. V scheint nach Betrachtungen am Modell unmöglich zu sein. Die hiermit zusammenhängenden Ergebnisse anderer Forscher werden ausführlich besprochen.



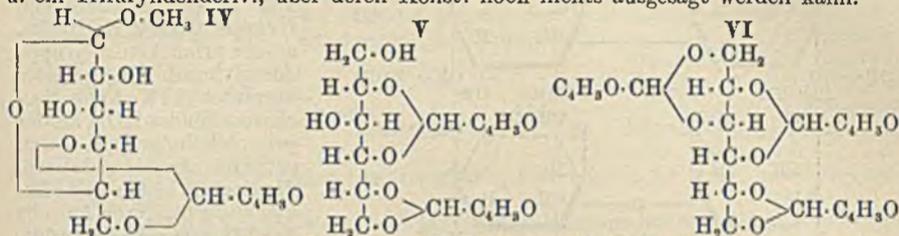
Versuche. I, C₂₆H₃₀O₈N₄. Nadeln, F. 114—115°. [α]_D²⁰ = -58° (Chlf.). — II, C₂₆H₃₀O₈N₄. Krystalle (aus A.), F. 178—180°. [α]_D²⁰ = +90° (Chlf.). — III, C₁₈H₁₈O₂N₄. Gelbe Platten (aus A.), F. 238°. [α]_D²⁰ = -88° (Aceton). — *Acetat* von III, C₂₀H₂₀O₂N₄. Krystalle (aus verd. A.), F. 135°. [α]_D²⁰ = +108° (Chlf.). — *Methyläther* von III, C₁₉H₂₀O₂N₄. Krystalle, F. 172°. [α]_D²⁰ = -170° (Chlf.). — *Dibromid* von III, C₁₈H₁₈O₂N₄Br₂. Krystalle (aus A.), F. 240° (Zers.). (J. chem. Soc. [London] 1936. 1770—74. Dez. Edinburgh, Univ., KING'S Buildings.) ELSNER.

D. J. Bell, E. Friedmann und S. Williamson, *Die Reaktion zwischen Natriumjodid und Toluolsulfonylderivaten der Glucofuranose*. Beim Erhitzen mit NaJ in Aceton auf 100° nach OLDHAM u. RUTHERFORD (C. 1932. I. 2018) bleiben folgende Verbb. unverändert: 2-*p*-Toluolsulfonyl-3,5,6-tribenzoyl-β-methylglucofuranosid, 3-*p*-Toluolsulfonyldiacetonglucose u. 5-*p*-Toluolsulfonyl-6-acetylmonoacetonglucose. 6-*p*-Toluolsulfonylmonoacetonglucose liefert bei dieser Rk. eine J- u. S-freie, ungesätt. Verb., wahrscheinlich ein Deriv. des 5,6-Glucoseens. Aus 6-*p*-Toluolsulfonyl-3,5-benzylidenmonoacetonglucose entsteht das entsprechende 6-Jodid in guter Ausbeute. — Verss. zur Darst. von 5-*p*-Toluolsulfonyl-3-methylmonoacetonglucose schlugen fehl: 3-*Methylmonoacetonglucose* gab bei Einw. von *p*-Toluolsulfonylchlorid in Pyridin ein amorphes Prod., welches mit NaJ u. Aceton erhitzt zur Hauptsache S-freie Deriv. u. daneben etwas krystallin. Substanz (I, vermutlich 6-*Chlor-5-p-toluolsulfonyl-3-methylmonoacetonglucose*) lieferte. Die Verb. I ließ sich auch schon vor der Einw. von NaJ + Aceton isolieren: weder der Toluolsulfonylrest, noch das Chlor wird bei dieser Rk. ersetzt; das Chlor wird auch nicht substituiert beim Kochen mit Silber-*p*-toluolsulfonat in Acetonitril. — Aus den Verss. ergibt sich, daß ausschließlich 6-*p*-Toluolsulfonate der Glucofuranose mit NaJ in Aceton reagieren; die Rk. verläuft aber nur dann analog wie bei der Glucopyranose unter Bldg. der entsprechenden 6-Jodverb., wenn durch Besetzung des Hydroxyls in 5-Stellung die Entstehung ungesätt. Bindungen verhindert wird.

Versuche. 2-*p*-Toluolsulfonyl-3,5,6-tribenzoyl-β-methylglucofuranosid, C₃₅H₃₂O₁₁S. Aus 3,5,6-Tribenzoylglucofuranose + CCl₄ durch Einw. von Toluolsulfonylchlorid in Pyridin, Umsetzung mit HBr-Eisessig, darauf mit Methanol + Silbercarbonat. Nadeln (aus Methanol), F. 125—127°, [α]_D²⁰ = -61,9° (Chlf., c = 4,5). — 6-*p*-Toluolsulfonyl-3,5-benzylidenmonoacetonglucose, C₂₅H₂₀O₈S. Aus 3,5-Benzylidenmonoacetonglucose u. *p*-Toluolsulfonylchlorid in Pyridin. Nadeln (aus Äthanol), F. 118°, [α]_D²⁰ = +14,2° (Chlf., c = 5). — 6-*Jod-3,5-benzylidenmonoacetonglucose*, C₁₉H₁₉O₅J. Nadeln (aus A.), F. 137°. [α]_D²⁰ = +17,7° (Chlf., c = 9,7). — I, C₁₇H₂₃O₇SCI. Nadeln (aus A. + Aceton), F. 143°. [α]_D¹⁵ = -46,6° (Chlf., c = 7). (J. chem. Soc. [London] 1937. 252 bis 253. Febr. Cambridge, Biochem. Labor.) ELSNER.

Hellmut Brederock und Theodor Papademetriu, *Kohlenhydrate und Furfurol*. III. Mitt. *Umsetzung mit α-Methylgalaktosid sowie Sorbit und Mannit*. In Fortsetzung früherer Verss. (II. vgl. C. 1936. I. 1021) wurden die Kondensationsprodd. von α-Methylgalaktosid (I), *d*-Sorbit (II) u. Mannit (III) mit Furfurol untersucht. Aus I entsteht 4,6-Furyliden-α-methylgalaktosid (IV), wie durch folgende Rkk. nachgewiesen wurde: 1. IV → 2,3-Diacetyl-4,6-furyliden-α-methylgalaktosid → 2,3-Diacetyl-α-methylgalaktosid (nicht isoliert) → 2,3-Diacetyl-6-trityl-α-methylgalaktosid → 2,3,4-Triacetyl-6-trityl-

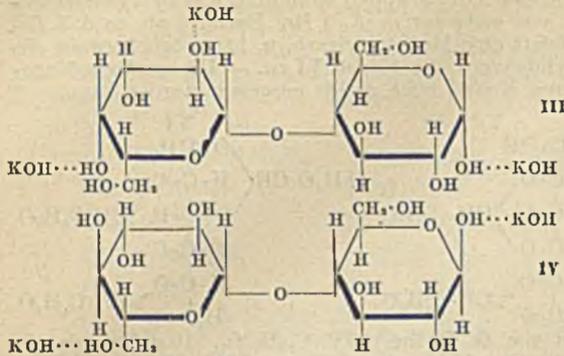
α -methylgalaktosid (vgl. VALENTIN, C. 1933. I. 48). 2. IV \rightarrow 2,3-Dimethyl-4,6-furyliden- α -methylgalaktosid \rightarrow 2,3-Dimethyl- α -methylgalaktosid (nicht isoliert) \rightarrow 2,3-Dimethyl-6-trityl- α -methylgalaktosid. — II liefert ein Monoderiv., das als 2,4-Mono-furylidensorbit betrachtet wird, weil es 2 Tritylgruppen aufnimmt, u. Trifurylidensorbit-Letztgenannter spaltet bei Einw. von essigsäurem A. 1 Mol Furfuröl ab, so daß Difurylidensorbit entsteht. Dieser liefert eine Monotritylverb. u. hat möglicherweise die Konst. V. Dann käme der Trifurylidenverb. die Konst. VI zu. — III ergab ein Mono-u. ein Trifurylidenderiv., über deren Konst. noch nichts ausgesagt werden kann.



Versuche. (Mitbearbeitet von G. Rothe.) IV, $\text{C}_{12}\text{H}_{18}\text{O}_7$. 10 g I werden in der früher beschriebenen App. + 100 ccm Furfuröl + 0,25 ccm HNO_3 (D. 1,20) 2 Stdn. auf 160—165° bei 100—150 mm Druck erwärmt. Krystalle (aus Essigester), F. 160 bis 161°. $[\alpha]_D^{20} = +157,6^\circ$ (W.). — 2,3-Diacetyl-4,6-furyliden- α -methylgalaktosid, $\text{C}_{16}\text{H}_{20}\text{O}_9$. Aus vorst. Verb. + Acetanhydrid + Pyridin. Krystalle (aus verd. A.), F. 125—126°. — 2,3-Diacetyl-6-trityl- α -methylgalaktosid, $\text{C}_{30}\text{H}_{32}\text{O}_8$. Vorst. Verb. wird bei 40° mit 0,5% HCl enthaltendem A. behandelt, mit Silbercarbonat neutralisiert u. in Pyridin mit Tritylchlorid erwärmt. Krystalle (aus verd. Methanol), F. 85—87°. $[\alpha]_D^{20} = +176,1^\circ$ (Chlf.). — 2,3-Dimethyl-4,6-furyliden- α -methylgalaktosid, $\text{C}_{14}\text{H}_{20}\text{O}_7$. Aus IV, Methyljodid u. Silberoxyd in Aceton. Krystalle (aus Bzl. + Ligroin), F. 138 bis 140°. $[\alpha]_D^{20} = +127,9^\circ$ (Chlf.). — 2,3-Dimethyl-6-trityl- α -methylgalaktosid, $\text{C}_{28}\text{H}_{32}\text{O}_6$. Vorst. Verb. wird bei 40° mit 0,5% HCl enthaltendem A. behandelt, mit Silbercarbonat neutralisiert u. mit Tritylchlorid in Pyridin erwärmt. Sirup. — Trifuryliden-d-sorbit, $\text{C}_{21}\text{H}_{20}\text{O}_8$ (VI ?). 5 g II werden mit 100 ccm Furfuröl + 5 ccm 2-n. HNO_3 1 1/2 Stdn. auf 150°, anschließend 1 Stde. auf 160—165° bei 100—120 mm Druck erhitzt. Krystalle (aus absol. A.), F. 186—187°. $[\alpha]_D^{21} = +19,7^\circ$ (Chlf.). — 2,4-Monofuryliden-d-sorbit, $\text{C}_{17}\text{H}_{16}\text{O}_7$. Aus der alkoh. Mutterlauge von VI. Krystalle (aus A.-Päc.), F. 192—193°. — Difuryliden-d-sorbit, $\text{C}_{16}\text{H}_{18}\text{O}_8$ (V ?). Aus VI durch rückfließendes Kochen mit absol. A. + etwas Eisessig Krystalle (aus Essigester), F. 202—203°. — Ditritylmonofuryliden-d-sorbit, $\text{C}_{49}\text{H}_{44}\text{O}_7$. Krystalle (aus Essigester), F. 222—224°. — Monotrityldifuryliden-d-sorbit, $\text{C}_{35}\text{H}_{32}\text{O}_8$. Amorph. — Trifurylidenmannit, $\text{C}_{21}\text{H}_{20}\text{O}_8$. Krystalle (aus Methanol), F. 176°. $[\alpha]_D^{18} = -32,3^\circ$ (Chlf.). — Monofurylidenmannit, $\text{C}_{11}\text{H}_{16}\text{O}_7$. Aus der methylalkoh. Mutterlauge von vorst. Verb. Krystalle (aus Essigester), F. 126°. $[\alpha]_D^{21} = +19,0^\circ$ (W.). (Ber. dtsh. chem. Ges. 70. 797—802. 7/4. 1937. Leipzig, Univ.) ELSNER.

Edmund G. V. Percival und Geoffrey G. Ritchie, *Additionsverbindungen der Kohlenhydrate*. 3. Kaliumhydroxydverbindungen von Cellobiose, Lactose und Galaktose. (2. vgl. C. 1935. II. 1887.) Cellobiose bildet mit einem Überschuß von alkoh. KOH die Komplexverb. $\text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{O}_{11} + 2\text{KOH}$, die mit trockenem Dimethylsulfat u. nachfolgender Acetylierung krystallin. Heptaacetyl- β -methylcellobiosid u. ein sirupförmiges Hexaacetylmonomethylmethylcellobiosid, $\text{C}_{20}\text{H}_{38}\text{O}_{17}$, $[\alpha]_D^{20} = +2^\circ$ (Chlf., $c = 5$) liefert. Aus letzterem konnte 6-Methylglucosephenylosazon (vgl. 2. Mitt.) erhalten werden. — Durch Titrations wurde festgestellt, daß Lactosemonohydrat in 75%ig. A. mit alkoh. KOH ein Gemisch aus $\text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{O}_{11} + 3\text{KOH}$ u. $\text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{O}_{11} + 2\text{KOH}$ liefert. Methylierung u. Acetylierung führte zu einem nicht reduzierenden Sirup, aus dem nach Verseifung, Spaltung u. Acetylierung Tetraacetylmonomethylgalaktose (I) u. Triacetyldimethylgalaktose (II) herausgearbeitet werden konnten. Es gelang, diese beiden Verbb. in Tetramethylgalaktoseanilid überzuführen. I gibt Galaktosazon, aber keine Schleimsäure bei Oxydation mit HNO_3 u. wird deshalb als acetylierte 2-Methylgalaktose angesprochen. II liefert 4-Methylgalaktosazon, F. 148—150° (Vgl.-Präp. von HAWORTH), ist demnach acetylierte 2,4-Dimethylgalaktose. Der Verlauf der opt. Drehung bei der Glykosidifizierung dieser 2,4-Dimethylgalaktose in kalter methylalkoh. HCl zeigte, daß kein Furanosid hierbei entsteht. Zur weiteren Bestätigung der angenommenen Konst. wurde oxydiert, verestert u. in das Amid übergeführt; dabei entstanden keine Dimethoxy-

bernsteinsäureamide, so daß 2,3- oder 3,4-Dimethylgalaktose ausgeschlossen wurden. — Aus vorst. Verss. wird geschlossen, daß bei den KOH-Lactoseverbb. die KOH-Moll. mit der reduzierenden Gruppe der Glucopyranose u. mit den Hydroxylen in 2- u.



4-Stellung des Galaktose-
restes verbunden sind (III).
Bei dem KOH-Cellobiose-
komplex wird ein KOH-
Mol. an der reduzierenden
Gruppe u. das 2. KOH-Mol.
an der prim. Alkoholgruppe
des glykosid. Glucoserestes
vermutet (IV). Auch Sac-
charose bindet KOH an der
prim. Alkoholgruppe, so daß
es für das abweichende Verh.
der Lactose bisher keine Er-
klärung gibt. Nach Ansicht
der Vff. liegen in den Addi-
tionsverbb. lockere Verbb.

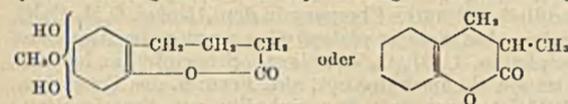
vor; die punktierten Linien sind den Nebenzahlen von WERNER vergleichbar. — Galaktose bildet eine Verb. $C_6H_{12}O_6 + KOH$, wenn Galaktosepentaacetat mit alkoh. KOH geschüttelt wird. Bei Umsetzung mit Dimethylsulfat u. Acetylierung entsteht hieraus ein Gemisch aus α - u. β -Tetraacetylmethylgalaktosiden. (J. chem. Soc. [London] 1936. 1765—70. Dez. Edinburgh, Univ., KING'S BUILDINGS.)

ELSNER.

K. W. Merz und **K. G. Krebs**, *Zur Kenntnis des Loganins*. I. Ältere Unters. über das Glykosid *Loganin* (Meliatin) (I) vgl. ROSENTHALER (C. 1923. III. 932). Das von Vff. aus der Pulpa *strychni* isolierte I entsprach bzgl. F. u. Drehwert den Angaben von ROSENTHALER. Die wss. Lsg. gab keine $FeCl_3$ -Rk. u. entfärbte Bromwasser nicht; demgemäß nahm I katalyt. keinen H auf. Aus den Analysen, OCH_3 - u. Mol.-Gew.-Bestimmungen (kryoskop. in W.) wurde die Rohformel $C_{17}H_{26}O_{10}$ mit 1 OCH_3 abgeleitet. I bildet *Pentaacylderivate*. Da nun der Zuckerpaarung des I sich tatsächlich als Glykose erwies, muß die Geninhälfte ein acylierbares OH enthalten. Die Analysen u. Mol.-Gew.-Bestimmungen (nach RAST) dieser Acylderivv. sind ebenfalls nur mit der Formel $C_{17}H_{26}O_{10}$ in Einklang zu bringen. Bei der Best. der Acylreste durch Titrierung wurde allerdings stets ein Mehrverbrauch von 1 Mol. Alkali festgestellt. Dieses dient sehr wahrscheinlich zur Aufspaltung eines Lactonringes, denn I selbst ist in der Kälte mit Lauge nicht titrierbar, verbraucht aber in der Wärme schnell u. genau 1 Mol. Lauge. Das Pentabenzoylderiv. des von BRIDEL selbst hergestellten „Meliatins“ stimmte in allen Eigg. u. analyt. Daten mit dem des I überein, ein eindeutiger Beweis für die Identität des I u. Meliatins. Auch die Absorptionsspektren im UV decken sich vollkommen. — Die Funktionen aller O-Atome in I sind somit bekannt: 5 O-Atome vorhanden als OH-Gruppen, davon 4 im Glykoseres; 2 weitere in der Lactongruppe; 1 als OCH_3 ; ein weiteres glykosid. u. das letzte halbacetalartig im Glykoseres gebunden. — I ist recht schwer spaltbar. Die Hydrolysen mit Emulsin bei ca. 35° oder mit Säure in der Kälte waren nach 6—7 Tagen, mit Säure auf dem sd. W.-Bad nach 2—20 Stdn., je nach der Säurekonz., beendet. Die in der Wärme sehr bald eintretende Dunkelfärbung, herrührend von teilweiser Zers. des Genins, ließ sich durch Arbeiten in CO_2 -Atmosphäre vermindern. Die bei der Emulsinspaltung auftretende Blaugrünfärbung wird wahrscheinlich durch eine Rk. des Genins mit dem im Emulsin enthaltenen Eiweiß verursacht. Der Zucker erwies sich als *Glykose*. Bei der quantitativen Spaltung u. Zuckerbest. (im LOHNSTEIN-Saccharimeter) wurden durchschnittlich 47% Glykose erhalten, in guter Übereinstimmung mit folgender Spaltungsgleichung: $C_{17}H_{26}O_{10} + H_2O = C_{11}H_{16}O_5 + C_6H_{12}O_6$.

Das Genin, welches *Loganetin* (II) genannt wird, wurde nicht kristallin erhalten. Es reagiert in wss. Lsg. deutlich sauer; der pH -Wert seiner 10%ig. Lsg. liegt, wie der des I selbst, bei ca. 5. II ist linksdrehend. Seine Zus. ist $C_{11}H_{16}O_5$. Die Mol.-Gew.-Bestimmungen nach RAST ergaben allerdings im Mittel 452, entsprechend der doppelten Formel. II nimmt katalyt. 2 H auf, aber recht langsam, u. entfärbt Bromwasser, aber nicht sehr heftig; die Doppelbindung dürfte daher nicht in einer Seitenkette zu suchen sein. II enthält, wie zu erwarten, 2 acylierbare OH-Gruppen u. liefert besonders

gut krystallisierende Derivv. mit $(C_6H_5)_3CCl$. — Bei der Lactontitrierung des II u. bei der Verseifung seines *Di*-[*p*-nitrobenzoyl]-deriv. wurde je 1 Mol. Alkali mehr verbraucht, als zu erwarten. Diese Erscheinung läßt sich dadurch erklären, daß das bei der Lactonspaltung neu gebildete OH phenol. Charakter besitzt. Daß, im scheinbaren Gegensatz hierzu, bei I u. seinen Derivv. nur 1 Mol. Alkali für die Lactongruppe gebraucht wurde, kann auf einer Umlagerung der Lactonbrücke beruhen. — Der Grund-KW-stoff des II muß die Formel C_9H_{16} haben u. würde bei Annahme eines cycl. Skeletts eine Doppelbindung enthalten. Da nun das Absorptionsspektr. des I die stärksten Banden an denselben Stellen aufweist wie das des Cyclohexens, so liegt vielleicht ein Cyclohexenring vor. Die Dehydrierung des II mit Se ergab nur Spuren eines krystallinen



gewiesen werden. Vff. ziehen für II vorläufig Formeln wie die beiden nebenstehenden in Erwägung.

Versuche. *Loganin* (I), $C_{17}H_{26}O_{10}$. Strychnosmus bei ca. 70° getrocknet, grob gepulvert, über $CaCl_2$ u. P_2O_5 nachgetrocknet, im Soxhlet mit A.-Chlf. (1:4 Voll.) extrahiert, Rohprod. mit A.-Chlf. gewaschen, abwechselnd aus W. u. 90%ig. A. umkrystallisiert. Aus W. weiße Krusten, aus A. Nadelbüschel, aus 5% HCl-Gas enthaltendem A. schöne Nadeln, F. 222—223° (Zers.), $[\alpha]_D^{20} = -82,11^\circ$ in Wasser. — *Pentaacetyl*-I, $C_{27}H_{36}O_{15}$. Mit sd. Acetanhydrid + Na-Acetat. Aus verd. CH_3OH , dann absol. A. Nadelchenrosetten, F. 142°. — *Pentabenzoyl*-I, $C_{62}H_{46}O_{15}$. In Pyridin mit C_6H_5COCl (2 Tage); in Eiswasser gegossen. Aus A. + W., dann viel CH_3OH Nadelchenbüschel, F. 157—158°. — *Penta*-[*p*-nitrobenzoyl]-I, $C_{62}H_{41}O_{25}N_5$. Analog; 1 Stde. auf W.-Bad erhitzt, dann mit eiskalter Sodalsg. durchgeknetet; aus Aceton + 90%ig. A. umgefällt, aus Eisessig umkryst., mit A. ausgekocht. Farblose Nadelchen, F. 207—208°. — *Penta*-[*p*-aminobenzoyl]-I, $C_{62}H_{51}O_{15}N_5$. Durch katalyt. Red. des vorigen in Aceton mit PtO_2 . Gelbes Pulver. — *Loganetin* (II), $C_{11}H_{16}O_5$. 1. Durch Spaltung des I in wss. Lsg. mit Emulsin bei ca. 35° unter Luftabschluß (7 Tage); weitere Verarbeitung s. Original. 2. 20 g I mit 200 cem 12,5%ig. HCl unter Durchleiten von CO_2 $\frac{1}{2}$ Stde. auf W.-Bad erhitzt, 24 Stdn. stehen gelassen, Filtrat mit NaOH gegen Methylorange genau neutralisiert, im Perforator 24 Stdn. mit Ä. extrahiert usw. Gelbliches Öl, im Vakuumexsiccator glasig erstarrend, nach mehrfachem Aufnehmen in absol. Ä. u. Verdampfen im Vakuum fast weiße, trockene, amorph-splittige M., an der Luft wieder zerfließend. Durch sehr rasches Abdest. des Ä. im Vakuum bei 100° wurden federige Blättchen erhalten, welche nicht mehr hyroskop. waren. Das honigartige II war leicht lösl., das trockene dagegen fast unlösl. in W. u. Ä., beide Formgen leicht lösl. in absol. A., Aceton, Pyridin. $[\alpha]_D^{13,5} = -23,71^\circ$ in absol. Äthylalkohol. — *Di*-[triphenylmethyl]-II, $C_{40}H_{44}O_5$. 0,5 g II u. 2,2 g $(C_6H_5)_3CCl$ in Pyridin 1 Stde. auf sd. W.-Bad erhitzt, am nächsten Tag mit Eiswasser bis eben zur Trübung versetzt, nach einiger Zeit vom auskryst. $(C_6H_5)_3C-OH$ -Hydrochlorid filtriert, in viel Eiswasser gegossen u. stehen gelassen. Aus CH_3OH Krystalle, F. 155 bis 156°. — *Mono*-[triphenylmethyl]-II, $C_{30}H_{30}O_5$. 0,4 g II u. 1,1 g $(C_6H_5)_3CCl$ in Pyridin 8 Tage stehen gelassen, dann wie vorst. aufgearbeitet. Aus CH_3OH Krystalle, F. 115—117°. — *Di*-[*p*-nitrobenzoyl]-II, $C_{25}H_{22}O_{11}N_2$. In Pyridin unter Eiskühlung; nach $\frac{1}{2}$ Stde. in Eiswasser + etwas Soda gegossen. Aus CH_3OH durch Verdunstenlassen fast farblose Nadeln, F. unscharf 110°. (Arch. Pharmaz. Ber. dtsch. pharmaz. Ges. 275. 217—36. April 1937. Berlin u. Königsberg, Univ.) LINDENBAUM.

K. Neelakantam und T. R. Seshadri, Konstitution des Herbacitrins und Herbacetins. (Vgl. C. 1937. I. 887 u. früher.) Das l. c. erwähnte neue Glykosid u. sein Aglykon (Flavonol), *Herbacitrin* u. *Herbacetin* genannt, haben die Formeln $C_{21}H_{20}O_{12}$ u. $C_{15}H_{10}O_7$. *Herbactin* ist, wie der Vgl. mit dem synthet. dargestellten Flavonol ergeben hat, 5,7,8,4'-Tetraoxyflavonol. Der Glykoseresest befindet sich sehr wahrscheinlich am 7-ständigen OH. Ausführlicher Bericht an anderer Stelle. (Current Sci. 5. 476—77. März 1937. Waltair, Coll. of Science and Technol.) LINDENBAUM.

A. Orechow, Über neuere Arbeiten im Gebiet der Chemie der Alkaloide. Zusammenfassung. (Bull. Acad. Sci. URSS Sér. chim. [russ.: Iswestija Akademii Nauk SSSR Sserija chimitsschskaja] 1936. 935—55.) SCHÖNFELD.

R. Konowalowa, *Über die Alkaloide der Senecioarten*. Unters. der Alkaloide von 15 transkaukas. Senecioarten (vgl. KONOWALOWA u. ORECHOW, C. 1936. II. 2141). Aus *Senecio Othonnae* isolierten **G. P. Menschikow** u. **E. S. Shdanowitsch** ein Alkaloid *Othosenin* (wird auch als *Othonecin* bezeichnet), $C_9H_7O_2N$; wird durch Alkali zu einem Aminoalkohol (vgl. MANSKE, C. 1932. I. 1540. 1936. I. 4734), welcher wegen Verharzung nicht isoliert werden konnte u. einer Säure gespalten. Othonecin verhält sich ähnlich wie *Retrorsin*, d. h. es addiert bei der Red. 4 H-Atome, indem gleichzeitig die Doppelbindung u. die OH-Gruppe red. werden. Aus *Senecio stenocephalus* isolierten **E. L. Gurewitsch** u. **A. P. Orechow** das Alkaloid *Seneciophyllin*, $C_{18}H_{25}O_5N$, $[\alpha]_D = -125^\circ$, Verseifung ergibt den Aminoalkohol, $C_8H_{13}O_2N$ u. die Säure, $C_{10}H_{14}O_5$. Der Aminoalkohol enthält 2 OH-Gruppen u. addiert 2 H unter Übergang in den Alkohol, $C_8H_{15}O_2N$, ident. mit *Platynecin* aus *Platyphyllin*. Aus *Senecio platyphyllus* wurden die Alkaloide *Platyphyllin*, $C_{18}H_{27}O_6N$, u. *Seneciophyllin*, $C_{18}H_{25}O_5N$, isoliert. Seneciophyllin hat die Drehung -90° u. nicht -125° u. ist ein Gemisch der opt.-akt. Form u. des Racemats. Die reine akt. Form, $[\alpha]_D = -125^\circ$ ist ident. mit Seneciophyllin aus *Senecio stenocephalus*. Platyphyllin wird durch alkoh. Lauge zu *Platynecin*, $C_8H_{15}O_2N$, u. *Platynecinsäure*, $C_{10}H_{14}O_5$, gespalten. Platynecin, $C_8H_{13}N(OH)_2$ liefert leichter eine *Monobenzoylverb.*, unter bestimmten Bedingungen auch die *Dibenzoylverbindung*. Platyphyllin liefert ein *Jodmethylat* u. enthält keine Methylimidgruppe; der N ist demnach an 2 Ringe gebunden. Nach dreifachem HOFMANNschen Abbau konnte erst der N als $(CH_3)_3N$ abgespalten werden. Der Ersatz der OH-Gruppen durch H durch katalyt. Red. gelang nicht. Bei Einw. von H_2SO_4 ergab Platynecin *Anhydroplatynecin*, $C_8H_{13}ON$, welches durch Red. nicht verändert wurde. Die Monobenzoylverb. des Platynecins wurde chloriert; das Cl war in der Verb. sehr fest gebunden u. wurde erst bei der Red. nach LADENBURG abgespalten, unter Bldg. von *Anhydronecin*. Bei Einw. von PCl_5 oder PCl_3 auf das Platynecin bildete sich Anhydronecin; mit Thionylchlorid gelang aber die Darst. des *Platynecindichlorids* als Nebenprod., während in der Hauptsache ebenfalls Anhydronecin entstanden war. Die katalyt. Red. des Dichlorids gelang nicht. Bei der Red. in alkal. Medium nach LADENBURG ergab das Chlorid anscheinend ein Gemisch von $C_8H_{15}N$ u. $C_8H_{13}N$; durch Hydrierung des Gemisches wurde $C_8H_{15}N$, ident. mit *Heliotridan*, erhalten. Die untersuchten Alkaloide zeigen die allg. Formel C_{18} u. enthalten sämtlich einen bas. Kern, offenbar aus 2 Pyrrolringen bestehend, welche durch ein N miteinander verbunden sind. (Bull. Acad. Sci. URSS Sér. chim. [russ.: Iswestija Akademii Nauk SSSR Sserija chimitschesskaja] 1936. 961 bis 967.)

SCHÖNFELD.

Eiji Ochiai, **Kyosuke Tsuda** und **Kanaye Murakami**, *Über Diaminotropinon und seine Derivate*. Wenn sich die von OCHIAI u. IKUMA (C. 1936. II. 472) beschriebene einfache Synth. des Imidazolrings auf Isonitrosotropinon anwenden ließe, so würde man ein neues Ringsystem, das Imidazolotropin, erhalten. Da nun aber alle Verss., das Monoisonitrosotropinon darzustellen, zum bekannten *Diisonitrosotropinon* (I) führten, haben Vff. dieses als Vers.-Material gewählt. — Durch Einw. von überschüssigem K-Rhodanid auf die katalyt. red. Lsg. des I in verd. HCl wurde [*Thioureido*]-aminotropinon, $C_8H_{16}ON_4S$, Prismen, Zers. 245° , erhalten; das Di-[thioureido]-deriv. entstand niemals. Verss., diese Verb. zum entsprechenden Imidazol zu dehydratisieren, waren erfolglos. — Vff. haben daraufhin I katalyt. zum *Diaminotropinon* (II) reduziert. *Hydrochlorid*, $C_8H_{15}ON_3$, 3 HCl, Zers. 315° . *Pikrat*, F. 111° . *Chloroplatinat*, Zers. 310° . *Dibenzoylderiv.*, $C_{22}H_{23}O_3N_3$, Würfel, F. $244-245^\circ$. *Diformylderiv.*, $C_{10}H_{15}O_3N_3$, Zers. 215° . *Dicarbazoylderiv.*, $C_{14}H_{23}O_5N_3$, Nadeln, F. 165° . II gibt positive Diazok. u. red. ammoniakal. $AgNO_3$ -Lösung. Die Aktivität seines Carbonyls ist aber stark herabgesetzt, denn II ist äußerst resistent gegen Red. u. bildet kein Oxim. Wahrscheinlich ist hierauf auch das Mißlingen des Imidazolringschlusses zurückzuführen. (J. pharmac. Soc. Japan 57. 87—88. April 1937. Tokio, Univ. [Nach dtsh. Ausz. ref.]

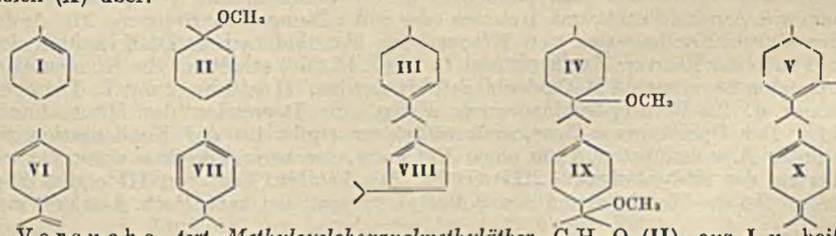
LINDENBAUM.

P. R. Krishna Swamy und **B. L. Manjunath**, *Chemische Untersuchung der Wurzeln von Aristolochia indica Linn.* 3. Isolierung des Alkaloids *Aristolochin*. (2. vgl. C. 1936. I. 359.) Die Wurzeln enthalten 0,05—0,07%, gelegentlich auch nichts, an *Aristolochin*, $C_{17}H_{19}O_3N$ (I) von KRISHNASWAMY, MANJUNATH u. RAO (C. 1936. I. 358). Krystalle (aus Methanol), F. 215° , $[\alpha]_D^{25} = -268,6^\circ$, wenig lösl. in den meisten gewöhnlichen Lösungsmitteln, leicht lösl. in Alkalien, aus denen es mit CO_2 gefällt wird, enthält eine Methoxy-, aber keine Methylendioxygruppe sowie ein akt. H-Atom (nach ZEREWITINOW bestimmt). Das N-Atom trägt 2 CH_3 -Gruppen, $C_{15}H_{13}O_3N(CH_3)_2$, bestimmt

mit FRIEDRICHS Mikroapp. nach dem Verf. von SLOTTA u. HABERLAND (C. 1932. I. 845). Hydrochlorid, $C_{17}H_{19}O_3N \cdot HCl$, F. 268° (Zers.), $[\alpha]_D^{26} = -236,2^\circ$. Hydrobromid, $C_{17}H_{19}O_3N \cdot HBr$, F. 262°, Zers. bei 282°. Beide Salze sind leicht lösl. in Wasser. — Verb. mit Toluol, 2 $C_{17}H_{19}O_3N + C_7H_8$, F. 159° (Zers.). — Verb. mit Bzl., 2 $C_{17}H_{19}O_3N + C_6H_6$, F. 163° (Zers.). — Pikrat, amorph, zers. sich bei 222°. — Pikrolonat, Krystalle (aus Methanol), F. 232° (Zers.). (J. Indian chem. Soc. 14. 39—41. Jan. 1937. Bangalore, Central Coll.)

BEHRLE.

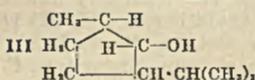
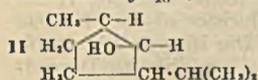
W. Treibs, Über die Addition von Alkoholen an Doppelbindungen. II. Mitt. Äther aus ungesättigten cyclischen Kohlenwasserstoffen und aus den beiden Pinenen. (I. vgl. C. 1937. I. 3968.) Um die Anwendbarkeit der durch H_2SO_4 katalyt. beschleunigten Addition von Alkoholen an ungesätt. KW-stoffe festzustellen, wurden zunächst einfache cycl. KW-stoffe mit methylalkoh. H_2SO_4 gekocht. Cyclohexen bleibt auch bei sehr langer Einw. unverändert. 1-Methylcyclohexen-(1) (I) addiert 1 Mol $CH_3 \cdot OH$ unter Bldg. von II. Das mit I isomere Methylencyclohexan wird durch sd. alkoh. H_2SO_4 in I übergeführt u. liefert ebenfalls II. 1-Äthylcyclohexen-(1) reagiert analog I, die Ausbeute an Äthylcyclohexanolmethyläther (analog II) ist schlechter als bei I. Das aus Menthol erhaltene Menthen IV gibt den Mentholäther IV. Die isocycl. KW-stoffe addieren demnach Alkohole, wenn sie eine einem tert. C-Atom benachbarte Doppelbindung enthalten. Homomenthen (V) mit beiderseits tert. Doppelbindung bleibt unverändert, wahrscheinlich infolge einer Schirmwrkg. der beiden Alkylgruppen. — Bei cycl. KW-stoffen mit 2 Doppelbindungen sind die Verhältnisse verwickelter u. ungünstiger. Soweit die Doppelbindungen nicht konjugiert sind, gehen sie unter der Einw. der alkoh. H_2SO_4 leicht in konjugierte über, worauf Polymerisation erfolgt. Carven (VI) gibt hauptsächlich ein Dimeres u. nur geringe Mengen eines Äthers mit 2 OCH_3 -Gruppen, α -Phellandren (VII) geht vollständig in ein Dimeres über. Der KW-stoff VIII aus Piperitonoxyl verwandelt sich rasch in ein Gemisch von Polymeren. — Bei der Einw. von heißer alkoh. H_2SO_4 auf α -Pinen beobachtete WALLACH [1885] Umlagerung in α -Terpinen; SMIRNOW (C. 1910. I. 20) fand beim Kochen mit wss.-alkoh. H_2SO_4 neben KW-stoffen einen Alkohol $C_{10}H_{18}O$ u. einen Äther $C_{10}H_{17} \cdot OC_2H_5$. Unter geeigneten Rk.-Bedingungen kann sowohl bei α - als auch bei β -Pinen die Äther-bldg. zur Hauptrk. werden. Die aus α - u. β -Pinen entstehenden Äther sind nach Eigg. u. chem. Verh. ident., ihre Bldg. ist nicht mit einem Übergang des Pinensyst. in ein Camphersyst. verbunden. Offenbar liegt α -Terpinolmethyläther (IX) vor. Der Äther spaltet leicht, z. B. bei Einw. von heißer, konz. HCO_2H , Methanol ab u. geht in Terpinolen (X) über.



Versuche. *tert*-Methylcyclohexanolmethyläther, $C_8H_{16}O$ (II), aus I u. heißer, methylalkoh. H_2SO_4 . Mentholartig riechende Fl., Kp. 149—150°, $D^{15} 0,875$, $n_D = 1,446$. *tert*-Äthylcyclohexanolmethyläther, $C_9H_{18}O$, analog aus 1-Äthylcyclohexen-(1). Kp. 165—167°, $D^{15} 0,877$, $n_D = 1,452$. *tert*-Mentholmethyläther, $C_{11}H_{20}O$ (IV), aus durch Einw. von heißer Oxalsäure auf Menthol gewonnenem III u. methylalkoh. H_2SO_4 . Kp. 200—201°, $D^{20} 0,876$, $n_D = 1,454$. — α -Terpinolmethyläther, $C_{11}H_{20}O$ (IX), durch Eintropfen von 200 ccm α - oder β -Pinen in ein sd. Gemisch von 300 ccm Methanol u. 20—30 g konz. H_2SO_4 . Kp.₂₀ 89—92°, Kp. 212°, $D^{15} 0,908$, $n_D = 1,474$ (aus α -Pinen), bzw. $D^{15} 0,907$, $n_D = 1,471$ (aus β -Pinen). Riecht schwach nach Citronen u. Campher. Die opt. Drehung ist je nach dem Ausgangsmaterial verschied.; α -Pinen mit $\alpha_D = +38^\circ$, $+6^\circ$ u. $+27^\circ$, u. β -Pinen mit $\alpha_D = -18,5^\circ$ liefern Äther mit $\alpha_D = +2^\circ$, $+2^\circ$, -56° , -64° . — Terpinolen, beim Erhitzen von IX mit konz. HCO_2H auf dem W.-Bade. Kp. 182—184°, $D^{15} 0,862$, $n_D = 1,483$. Daneben entsteht ein Dimeres, Kp.₂₀ 175—180°. (Ber. dtsch. chem. Ges. 70. 589—94. 7/4. 1937. Freiburg i. Br.) OSTERTAG.

Raymond Calas, Über die Gewinnung des Camphorons und von zwei stereoisomeren Dihydrocamphorolen. Camphoron (I) oder 2-Methyl-5-isopropylidencyclopentanone [ge-

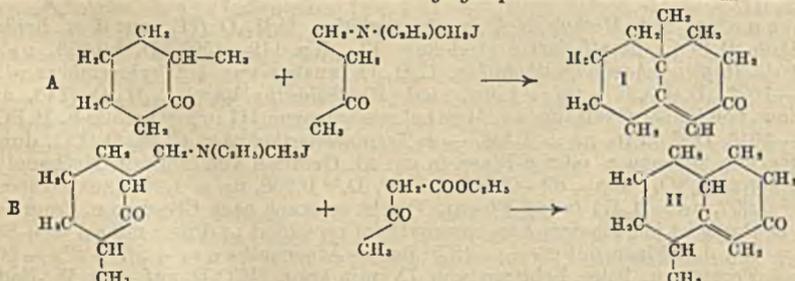
wöhnlich Campherphoron genannt; d. Ref.] wird im allg. durch therm. Zers. des Ca-d-Campherats dargestellt. Um die Ausbeute zu verbessern u. Racemisierung möglichst zu vermeiden, hat Vf. Th-d-Campherat im Vakuum auf 450° erhitzt. Das schwach rechtsdrehende Rk.-Prod. lieferte durch Fraktionierung mit sehr wirksamer Kolonne 5% *rac.* 2-Methylcyclopentanon, Kp.₁₅ 38–40°, 17% *Pulegenon* oder 2-Methyl-5-isopropylcyclopenten-(4)-on-(1), Kp.₁₅ 76°, $[\alpha]_{5461}^{20} = +0,73^{\circ}$, u. 65% *rac.* I, Kp.₁₅ 85°. Die Hydrierung des I mit Na in wss. Ä. soll nach KERP (Liebigs Ann. Chem. 290 [1896]. 143) zu einem ungesätt. Alkohol C₉H₁₆O führen. Vf. hat gefunden, daß das so erhaltene Prod., Kp.₁₅ 82–84°, ein Gemisch von 2 Alkoholen ist, deren Trennung durch fraktionierte Krystallisation der sauren Phthalate aus PAc. gelingt: das eine, F. 114°, das andere (Hauptmenge), leichter lösl., F. 84°. Die aus diesen Estern regenerierten Alkohole entsprechen nicht der Formel C₉H₁₆O, denn ihre CrO₃-Oxydation führt nicht zu I, sondern zu dem lange bekannten Dihydro-I oder 2-Methyl-5-isopropylcyclopentanon, C₉H₁₆O; Semicarbazon, F. 198°. Die beiden Alkohole sind folglich stereoisomere gesätt. Alkohole C₉H₁₈O, womit auch ihre u. ihrer Derivv. Analysen übereinstimmen. Da das Phthalat 114° langsamer verseift wird als das Phthalat 84°, dürfte ersteres dem *cis*-



tereres dem *trans*-Isomeren (III) angehören. — Eigg. des II u. III: Kp.₁₅ 83,2 u. 83,3°; D.₂₀²³ 0,8926 u. 0,8968; D.₄²⁴ 0,8917 u. 0,8959; n_D²³ = 1,44996 u. 1,45196; n₄₃₅₀²³ = 1,45970 u. 1,46168; Δ_n/D = 108 · 10⁻⁴ u. 109 · 10⁻⁴; M_D = 42,79 u. 42,75 (ber. 42,39); γ²³ = 0,13477 u. 0,16531; γ²³ = 30,3 u. 30,6 dyn/cm; Parachor = 374 u. 375 (ber. 379). *p*-Nitrobenzoat, F. 71 u. 58°. Saures Phthalat, F. 114 u. 84°. Verhältnis der Verseifungsgeschwindigkeiten der Phthalate bei 100°: K_{trans}:K_{cis} = 1,5. (C. R. hebdom. Séances Acad. Sci. 204. 984–86. 22/3. 1937.)

LINDENBAUM.

E. C. du Feu, F. J. Mc Quillin und Robert Robinson, *Versuche zur Synthese sterinartiger Substanzen*. XIV. Eine einfache Synthese von Oktalonen und Keloletetrahydrodrindenen von angulärmethylsubstituiertem Typ. Eine Theorie der Biogenese der Sterine. (XIII. vgl. C. 1936. II. 3427.) Bicycl. Ketone werden erhalten durch Kondensation cycl. Ketone mit Substanzen, die sich während der Rk. unter Bldg. von α,β-ungesätt. Ketonen zers. (vgl. RAPSON u. ROBINSON, C. 1936. I. 83). So wurde durch Kondensation von 2-Methylcyclohexanon u. Methyl-β-chloräthylketon das 10-Methyl-Δ^{1,9}-oktalon-(2) erhalten. Auch wurden Salze quarternärer Ammoniumbasen als Ausgangsmaterial verwendet. Vff. kondensierten die Jodmethylate von γ-Ketodiäthylaminen mit den Na-Verbb. von Ketonen oder mit α,β-ungesätt. Ketonen. Die Amine werden durch Kondensation von Ketonen mit Formaldehyd u. Dialkylaminhydrochlorid nach der Rk. von MANNICH (vgl. C. 1917. II. 279) erhalten. Die Kondensation zum Oktalon kann nach 2 Methoden angeführt werden. II ist isomer mit I. Die Semicarbazone u. 2,4-Dinitrophenylhydrazone zeigen eine Depression des Schmelzpunkts. Der Cyclohexanon-2-carbonsäureäthylester ergibt bei der Kondensation mit dem unter A. angeführten Amin einen Ketoester, der beim Verseifen unter Decarboxylierung das Δ^{1,9}-Oktalon-(2) (III) ergibt. Die katalyt. Red. von III ergibt *cis*-β-Decalon. Bei der Kondensation von 2-Methylcyclopentanon nach Meth. A erhielt man



5-Keto-8-methyl-Δ^{1,9}-tetrahydrodrinden. Meth. B wurde für die Darst. von 5-Keto-6-carbäthoxy-3-methyl-Δ^{1,9}-tetrahydrodrinden angewendet. Das Na-Salz des *trans*-β-dekalons wurde mit 4-Diäthylaminobutanon-(2)-jodmethylat (V) kondensiert zum 2-Keto-Δ^{1,13}-dodekahydroanthracen (IV). — Biogenese der Sterine: Nach Meth. A können

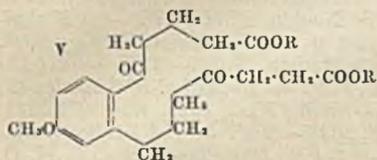
theoret. die Ringe 1, 2 u. 3 des Sterinskeletts gebildet werden. Das ganze Ringsyst. läßt sich theoret. in Acetonreste zerlegen, die einseitig oder beiderseitig substituiert sind. Aus bestehen Ring 1, 2 u. 3 u. ein Teil von 4 aus zweimal derselben Anordnung der C-Atome. Vff. ziehen daraus den Schluß, daß das Ringsyst. aus Aceton u. Form-aldehyd oder ihren biol. Äquivalenten aufgebaut werden könnte.

Versuche. $\Delta^{1,9}$ -Oktalon-(2) (III), $C_{10}H_{14}O$, nach Meth. B in absol. A. 3 Stdn. kochen. $Kp_{2-3} 101-102^{\circ}$, $n_D^{20} = 1,5238$. — $\Delta^{1,9}$ -Oktalon-(2)-10-carbonsäureäthylester, $C_{17}H_{18}O_3$, aus V u. Cyclohexanon-2-carbonsäureester in Na-Alkoholat. $Kp_{10} 175-176^{\circ}$, $n_D^{12} = 1,5102$. Durch Verseifen erhält man III. — Semicarbazon von III, $C_{11}H_{17}ON_3$, F. 208°. — 2,4-Dinitrophenylhydrazon, $C_{16}H_{18}O_4N_4$, F. 168°. — β -Dekalon-2,4-dinitrophenylhydrazon, $C_{16}H_{20}O_4N_4$, durch Hydrieren von III, F. 155-156°. — Dehydrierung von III gibt β -Naphthol. — 2-Methyl-6-diäthylaminomethylcyclohexanon VI, $C_{12}H_{22}ON$, aus 2-Methylcyclohexanon, Diäthylaminhydrochlorid, Paraformaldehyd u. Cyclohexanon. $Kp_{3-9} 95-98^{\circ}$, $n_D^{23} = 1,4642$. — 2-Methyl-6-methylencyclohexanon (VII), $C_8H_{12}O$ aus VI durch Erhitzen. $Kp_{9-6} 62^{\circ}$, $n_D^{13} = 1,476$. — Kondensationsprod. mit 2,4-Dinitrophenylhydrazin, $C_{14}H_{10}O_4N_4$. Rote Nadeln, F. 155°. — 2,6-Dibenzylphenol, $C_{20}H_{22}O$. Neue verbesserte Darst. (vgl. WEISS u. EBERT, C. 1935. II. 844). — 4-Nitro-2,6-dibenzylphenol (VIII), $C_{20}H_{17}O_3N$. Gelbe Nadeln, F. 124°. — 2,6-Dibenzyl-p-benzochinon, $C_{20}H_{10}O_2$. Gelbe Nadeln, F. 76-77°. — VIII-Methyläther, $C_{21}H_{19}O_3N$, F. 70 bis 71°. — 2,6-Di-p-anisylphenol, $C_{22}H_{22}O_3$. Weiße Nadeln, F. 66-67°. — 8-Methyl- $\Delta^{1,9}$ -oktalon-(2) (II), $C_{11}H_{16}O$. Aus VI-Jodmethylat u. Acetessigester. $Kp_{2-3} 102^{\circ}$, $n_D^{20} = 1,5148$. — Semicarbazon, $C_{17}H_{10}ON_3$. Weiße Nadeln, F. 210-211°. — 2,4-Dinitrophenylhydrazon, $C_{17}H_{20}O_4N_4$. Rote Nadeln, F. 172°. — 10-Methyl- $\Delta^{1,9}$ -oktalon-(2) (I), $C_{11}H_{16}O$. Aus 2-Methylcyclohexanon u. Na-Amid, $Kp_{15} 139^{\circ}$, $n_D^{16} = 1,5341$. — Semicarbazon, $C_{12}H_{10}ON_3$. Weiße Prismen, F. 203,5-204°. — 2,4-Dinitrophenylhydrazon, $C_{17}H_{20}O_4N_4$. Rote Prismen, F. 169°. — 2-Keto-10-methyldekalin, $C_{17}H_{18}O$. Aus I durch Hydrierung mit Pd-SrCO₃, F. 47°. — 2,4-Dinitrophenylhydrazon, $C_{17}H_{22}O_4N_4$. Gelbe Nadeln, F. 152-152,5°. — 2-Methyl-5-diäthylaminomethylcyclopentanon (IX), $C_{11}H_{15}ON$. Analog dem entsprechenden Hexanon. $Kp_{17} 112-114^{\circ}$, $n_D^{19} = 1,4617$. — 5-Keto-6-carbäthoxy-3-methyl- $\Delta^{4,9}$ -tetrahydrodrindin, $C_{13}H_{18}O_3$. Aus IX u. Acetessigester. $Kp_{3-2} 120-125^{\circ}$, $n_D^{20} = 1,4993$. — 5-Keto-8-methyl- $\Delta^{4,9}$ -tetrahydrodrindin, $C_{10}H_{14}O$, $Kp_{4-4} 112^{\circ}$, $n_D^{22} = 1,4984$. — Semicarbazon, $C_{11}H_{17}ON_3$, Prismen, F. 205°. — 2,4-Dinitrophenylhydrazon, $C_{16}H_{18}O_4N_4$. Rote Prismen, F. 153°. — 2-Keto- $\Delta^{1,13}$ -dodekahydroantracen, $C_{14}H_{20}O$. Aus trans- β -dekalon u. V. $Kp_{3-3} 152^{\circ}$, $n_D^{23} = 1,5224$. — 2,4-Dinitrophenylhydrazon, $C_{22}H_{24}O_4N_4$. Rote Prismen, F. 197 bis 198°. (J. chem. Soc. [London] 1937. 53-60. Jan. Oxford, Univ.) GROSSER.

Robert Robinson und James Walker, Versuche zur Synthese sterinartiger Substanzen. XV. Fortsetzung von IX. (Vgl. C. 1936. II. 3425. XIV. vgl. vorst. Ref.) 1-Keto-2-methyl-2-carbäthoxy-7-methoxy-1,2,3,4,9,10,11,12-oktahydrophenanthren (I) gibt ein einheitliches Semicarbazon, $C_{20}H_{22}O_4N_3$, farblose Prismen, F. 197-199°. Um den Ring 4 des Sterinskeletts aufzubauen stellten Vff. Verss. an einfacheren Ketocstern an. 2-Methyl-2-carbäthoxycyclohexanon (II) wird mit Isopropylalkohol u. Al-Isopropylat red. (vgl. PONNDORF, C. 1926. I. 1983) zum entsprechenden Alkohol III. Es entsteht ein Gemisch von Äthyl- u. Isopropylester. Bei Einw. von 3,5-Dinitrobenzoylchlorid scheidet sich die Verb. des Isopropylesters in farblosen Blättchen ab ($C_{18}H_{22}O_8N_2$, F. 92-93°). Ein Ersatz der OH-Gruppe von III durch Halogen konnte nicht erzielt werden. Durch Einw. von γ -Methoxypropylmagnesiumjodid auf II entsteht 1- γ -Methoxypropyl-2-methyl-2-carbäthoxycyclohexanol-(1) in nicht ganz reiner Form. Die Kondensation von II mit Acetylen u. β -Chlorpropionylester gibt keine einheitlichen Produkte. Bei der Kondensation von II mit Aceton u. Na-Amid erhält man unter Ringspaltung das 2-Carbäthoxydekan-7,9-dion, $Kp_{6-3} 138-142$, $C_{12}H_{22}O_4$, gibt in A. mit FeCl₃ eine blutrote Färbung. Mit Alkali entsteht 2-Methylcyclohexanon. — Kondensationsprod. von 1-Keto-7-methoxy-1,2,3,4,9,10-hexahydrophenanthren (IV) mit Oxal-ester, $C_{19}H_{20}O_5$, orange Prismen, F. 90-91°. — γ -6-Methoxy-3,4-dihydro-1-naphthylbutyrylester, $C_{18}H_{20}O_3$, aus Methyl-5-keto-8-m-methoxyphenylktoat. $Kp_{0-2} 175-178^{\circ}$, $n_D^{17,5} = 1,5550$. — Die entsprechende freie Säure $C_{15}H_{18}O_3$. — 1-Keto-7-oxo-1,2,3,4,9,10-hexahydrophenanthren, $C_{14}H_{14}O_2$ aus Methoxyäthronaphthylbuttersäurechlorid (vgl. CARÉ u. LIBERMANN, C. 1935. I. 1536) in CS₂ u. Cyclohexan mit AlCl₃ (vgl. NENITZESCU u. CIORANESCU, C. 1936. II. 2903). Gelbe Blättchen, F. 220 bis 221°. Fluoresciert in alkal. u. saurer Lösung. — Als Nebenprod. entsteht 1-Keto-7-methoxy-1,2,3,4,9,10-hexahydrophenanthren. Isoliert als Semicarbazon, $C_{16}H_{18}O_2N_3$,

F. 238—239°, lichtempfindlich. — γ -[5-Methoxy-2-(γ -buttersäuremethylester)-phenyl]-buttersäureester, $C_{18}H_{24}O_6$, aus γ -m-Methoxyphenylbutyrylchlorid u. Glutarsäureesterchlorid (vgl. GLUTTERBUCK u. RAPER, C. 1925. II. 1516). $Kp_{0,6}$ 205—210°, $n_D^{15} = 1,5228$. Ringschluß mit K-Methylat ergibt IV in schlechter Ausbeute. (J. chem. Soc. [London] 1937. 60—67. Jan. Oxford, Univ.) GROSSER.

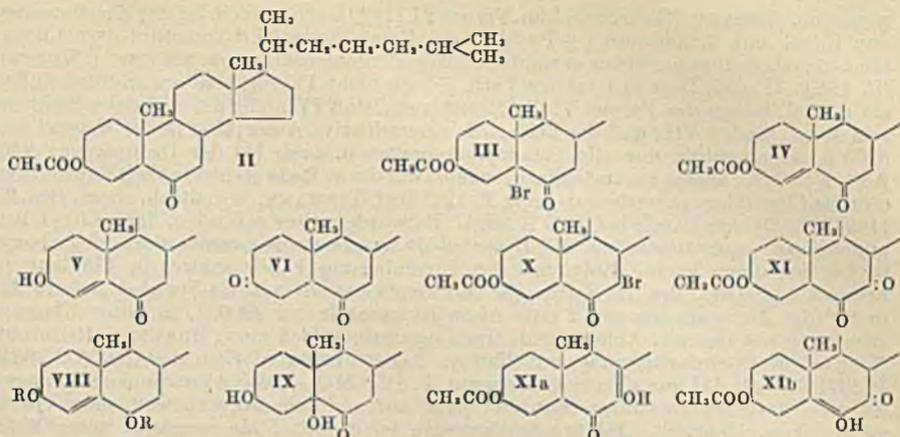
K. H. Lin, J. Resuggan, Robert Robinson und James Walker, *Versuche zur Synthese sterinartiger Substanzen*. XVI. 4-Keto-7-m-methoxyphenylheptansäure. (XV. vgl. vorst. Ref.) 4-Keto-7-m-methoxyphenylheptansäure, $C_{14}H_{18}O_4$, Nadeln, F. 49—50°. (Semicarbazon, $C_{16}H_{21}O_4N_3$, F. 117—118°, Methylester (I), $Kp_{0,3}$ 174°, $n_D^{18} = 1,5115$), wird aus γ -m-Methoxyphenylbutyrylchlorid u. Na-Acetbernsteinsäureester hergestellt (vgl. G. M. u. R. ROBINSON, C. 1926. II. 2553). — Durch Kochen mit Na u. A. wird das Lacton der entsprechenden Oxyssäure erhalten, $C_{14}H_{18}O_3$, $Kp_{0,15}$ 178°, $n_D^{12} = 1,5315$. — I gibt mit H_2SO_4 bei -10° β -(6-Methoxy-3,4-dihydro-1-naphthyl)-propionsäuremethylester, $C_{15}H_{18}O_3$, F. 60—61°. Verseift zur Säure II, $C_{14}H_{16}O_3$, farblose Nadeln, F. 115°. Mit Br-W. u. Na_2CO_3 erhält man ein Br-Lacton, $C_{14}H_{15}O_3Br$, F. 100°. — II erhitzt mit Pt-Schwarz wird zur β -(6-Methoxy-1-naphthyl)-propionsäure (III), $C_{14}H_{14}O_3$, dehydriert. Farblose Nadeln, F. 159°. — Die Red. von II mit Pd-SrCO₃ gibt β -(6-Methoxy-1,2,3,4-tetrahydro-1-naphthyl)-propionsäure (IV), $C_{14}H_{18}O_3$, F. 77°. Der entsprechende Methylester reagiert nicht mit $AlCl_3$ u. Glutarsäureesterchlorid. Zweck der Arbeit war, I nach FRIEDEL-CRAFTS mit den Esterchloriden der Glutarsäure u. Methylglutarsäure in Rk. zu bringen u. so zu Körpern vom Typ V zu gelangen. Daraus mußten sich durch Ringschluß dem Östron verwandte Substanzen darstellen lassen. Es wurde bei tiefer



Temp. u. einem Überschuß von Säurechlorid gearbeitet. I gibt mit $AlCl_3$ in CS_2 II, III u. IV. Mit $AlCl_3$ u. Glutarsäureesterchlorid erhält man III u. zwei Säuren, $C_{19}H_{20}O_6$, F. 210° u. $C_{19}H_{24}O_6$, F. 144°. Beide Säuren reagieren nicht mit $KMnO_4$. — γ -(2-Carboxyl-5-methoxyphenyl)-buttersäure, $C_{12}H_{14}O_5$, F. 173° (sintert bei 165°), aus γ -m-Methoxyphenylbuttersäureester u. Phenyläthylcarbaminsäurechlorid. Beim Kochen mit Essigsäureanhydrid entsteht 6-Methoxytetralon. — α -Methylglutarsäureäthylester (γ -Carbäthoxyvaleriansäure), $C_8H_{14}O_4$, $Kp_{0,23}$ 116,5—128°, aus γ -Cyan- α -methylbuttersäureester (nach HOLMES, THORPE u. UDALL [1900]). — Säurechlorid, Kp_{17} 131 bis 137°, charakterisiert durch das β -Naphthylamid, $C_{18}H_{21}O_3N$, F. 76,5—77,5°. (J. chem. Soc. [London] 1937. 68—72. Jan. Oxford, Univ.) GROSSER.

I. M. Heilbron, E. R. H. Jones und F. S. Spring, *Studien in der Steringruppe*. Teil XXXII. Die Bromierung von 6-Ketocholestanylacetat. (XXXI. vgl. C. 1937. I. 4949). Bromierung von 6-Ketocholestanylacetat (II) in kaltem Eisessig oder Eisessig-Ä. bei 0—35° liefert 5-Brom-6-ketocholestanylacetat (III) (F. 162°), welches mit Pyridin in das α, β -ungesätt. 6-Keto-3-acetoxy- Δ^4 -cholesten (IV) übergeht; Hydrolyse mit sd. methylalkoh. KOH führt zu 3,6-Diketocholestan (VI), wobei als Zwischenprod. 3-Oxy-6-ketocholesten (V) auftritt. V entsteht nämlich aus IV durch Einw. von kaltem, 0,2-n. methylalkoh. KOH u. kann mit heißem alkoh. KOH zu VI isomerisiert werden. — Red. von IV mit Al-Isopropylat liefert ein ungesätt. Diol (VIII), das ein Stereoisomeres (am C₆) ist zum entsprechenden Diol von WESTFALEN (Ber. dtsh. chem. Ges. 48 [1915]. 1064). — Hydrolyse von III führt zu 3,5-Dioxy-6-ketocholestan (IX). Wird nach der Bromierung von II die Rk.-Lsg. 2 Stdn. lang erhitzt, so bildet sich ausschließlich ein isomeres Monobromid (F. 145°). Notwendig hierbei ist die Ggw. von HBr. Die analoge Umwandlung des niedrigschm. Isomeren in III gelingt nicht; beim längeren Erhitzen mit $AgNO_3$ u. Pyridin unter Rückfluß entsteht 6,7-Diketocholestanylacetat (XI), das auf Grund der ZEREWITINOFF-Best. in der Monocolorform XIa oder XIb existiert. Hieraus ergibt sich für das niedrigschm. Monobromid die Konst. eines 7-Brom-6-ketocholestanylacetats (X); bei der Hydrolyse bildet sich 3,7-Dioxy-6-ketocholestan (XII).

Versuche. 5-Brom-6-ketocholestanylacetat, $C_{29}H_{47}O_3Br$ (III). Durch 1-std. Einw. von 32 cem 5%ig. Br in Eisessig auf 4,4 g 6-Ketocholestanylacetat in 10 cem Eisessig u. 50 cem Ä. bei 0°; Umkrystallisation aus PAe.; Platten, F. 162°. Oder durch Bromierung in Ä.-Chloroform. — 7-Brom-6-ketocholestanylacetat, $C_{29}H_{47}O_3Br$ (X). Ansatz analog oben; Mischung 2 Stdn. lang erhitzen, Ä. abdampfen, nach mehrstd. Stehen bei 15° erhitzen u. mit W. verdünnen; Nd. aus verd. Eisessig umkrystallisieren. Platten,



F. 144—145°. Oder durch $\frac{1}{4}$ -std. Erhitzen von III (1 g) in 15 ccm Eisessig mit 5 ccm einer 50%ig. Lsg. von HBr in Eisessig; F. u. Misch-F. 145°. Red. von X (1 g) in Ä. mit Aluminiumamalgam liefert 6-Ketocholestanylacetat, F. u. Misch-F. 127—128°. — 6-Keto-3-acetoxy- Δ^4 -cholesten, C₂₉H₄₆O₃ (IV). Durch 8-std. Erhitzen von III (11,2 g) in 90 ccm Pyridin. Umkrystallisation in Methanol. Hexagonale Tafeln, F. 110°. — 3,6-Diketocholestan, C₂₇H₄₄O₂. Aus IV durch Erhitzen mit 4%ig. methylalkoh. KOH; Umkrystallisation aus Aceton; Nadeln, F. u. Misch-F. 169°. — 3-Oxy-6-keto- Δ^4 -cholesten, C₂₇H₄₄O₂ (V). Aus IV durch 43-std. Einw. von 1%ig. methylalkoh. KOH bei Raumtemp.; kurze Nadeln (aus Methanol), F. 150—151°. — Isomerisation von V zu 3,6-Diketocholestan (VI). Durch 1-std. Erhitzen von V mit 10%ig. methylalkoh. KOH. F. u. Misch-F. 169°. — 3,6-Diacetoxy- Δ^4 -cholesten, C₃₁H₅₀O₄ (VIII). Durch 18-std. Erhitzen von IV mit Aluminiumisopropylat in Isopropylalkohol u. Hydrolyse des Rk.-Prod. mit methylalkoh. KOH. Acetylierung des Diols mit Acetanhydrid, Umkrystallisation aus Methanol. Nadeln, F. 157°. — 3,6-Dibenzyloxy- Δ^4 -cholesten, C₄₁H₅₀O₄ (VIII). Aus obigem Diol in Pyridin mit Benzoylchlorid; Umkrystallisation aus Chf.-Aceton. Platten, F. 198—199°. — 3,5-Dioxy-6-ketocholestan (IX). Aus III durch 2-std. Kochen mit methylalkoh. KOH. Tafeln, F. 128°. Monobenzoat, C₃₄H₅₀O₄. Nadeln (aus Aceton) F. 170°. — 6,7-Diketocholestanylacetat, C₂₉H₄₆O₄ (XI). Durch 5-std. Erhitzen von X (1 g) mit 2 g AgNO₃ in 20 ccm Pyridin, Zusatz von Ä. u. Waschen mit verd. H₂SO₄ u. W.; Umkrystallisation aus Methanol; Nadeln, F. 156—157°. Chinoxalinderiv., C₃₅H₅₀O₂N₂. Aus dem Diketon u. Phenylendiamin bei 140—150°, Umkrystallisation aus Aceton; Nadeln, F. 186—187°. — 3,7-Dioxy-6-ketocholestan, C₂₇H₄₆O₃ (XII). Durch 2-std. Erhitzen von X mit 10%ig. methylalkoh. KOH. Platten, F. 179°. Dibenzoat, C₄₁H₅₄O₅. Nadeln, F. 169—170°. (J. chem. Soc. [London] 1937. 801—05. Mai. Manchester, Univ.) VETTER.

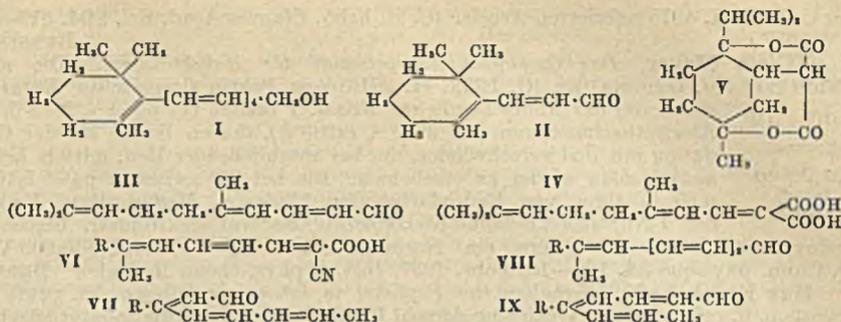
J. W. Batty, A. Burawoy, I. M. Heilbron, W. E. Jones und A. Lowe, Studien über die Synthese von Vitamin A. III. (II. vgl. C. 1936. II. 631; vgl. auch C. 1937. I. 363.) Neben den Verss. zur Synth. von Vitamin A wurde gleichzeitig die Darst. von 2-[2,2,6-Trimethyl- Δ^6 -cyclohexenyl]- β , δ , ζ , ν -nonatetraen- α -ol (I) erstrebt (vgl. I. u. II. Mitt.), das in seinen physiol. Eigg. dem Vitamin ähnlich sein sollte. Die Schlüsselverb. zur Synth. von I, β -[2,2,6-Trimethyl- Δ^6 -cyclohexenyl]-acrylaldehyd (II) ist theoret. durch Kondensation von Acetaldehyd entweder mit β -Cyclocitral oder aber mit Citral unter folgendem Ringschluß des resultierenden α -Aldehydo- δ , θ -dimethyl- $\Delta^{\alpha,\gamma,\eta}$ -nonatriens (III) möglich, der weitere Aufbau der Seitenkette könnte dann durch Kondensation mit Acetaldehyd oder Crotonaldehyd bewirkt werden. Da vorläufige Verss. mit β -Cyclocitral nicht viel versprechend waren, wurde der zweite Weg eingeschlagen. Da die in der Literatur beschriebenen Methoden zur Darst. von III (vgl. ANON, C. 1932. I. 2104 bzw. v. BRAUN u. RUDOLPH, C. 1934. II. 3923) zur Darst. größerer Mengen des Aldehyds ungeeignet erschienen, wurde in anderer Weise vor-

*) Siehe nur S. 597, 605 ff., 620; Wuchsstoffe siehe S. 605.

***) Siehe auch S. 609 ff., 686, 692.

gegangen. VERLEY (Bull. Soc. chim. France 21 [1899]. 415) erhielt bei der Kondensation von Citral mit Malonsäure (+ Pyridin) ein Gemisch von δ, θ -Dimethyl- $\Delta^{a, r, \eta}$ -nonatrien- α -carbonsäure u., wie er vermutete, Citrylidienmalonsäure; nach KUHN u. HOFFER (C. 1931. II. 555) liegt in letzterer Verb. jedoch nicht IV vor, sondern wahrscheinlich ein cycl. Dilacton der Formel V. In Bestätigung, daß IV nicht die wirkliche Struktur sein kann, fanden Vff., daß die Verb., die eine selektive Absorption in der Gegend von 3000 Å zeigen sollte, nur allg. Absorption besitzt u. auch bei der Ozonisierung kein Aceton liefert. Dieses anormale Verh. scheint auf die in Rede stehende Verb. begrenzt zu sein, da Citrylidencyanessigsäure vom F. 122° (vgl. TIEMANN, Ber. dtsh. chem. Ges. 31 [1898]. 3329) eine Bande bei 3005 Å zeigt. Es wurde weiter gefunden, daß „Citrylidienmalonsäure“ quantitativ zu δ, θ -Dimethyl- $\Delta^{a, r, \eta}$ -nonatrien- α -carbonsäure decarboxylierbar ist, deren leichte Bldg. mit der Formulierung V nur schwer in Einklang zu bringen ist. Dest. des Ba-Salzes der Monocarbonsäure mit Ba-Formiat lieferte III in 30%₀ig. Ausbeute; es besaß eine Absorptionsbande bei 2900 Å, in guter Übereinstimmung mit theoret. Ableitungen. Im Gegensatz jedoch zu v. BRAUN u. RUDOLPH (l. c.) u. in Übereinstimmung mit KUHN, BADSTÜBNER u. GRUNDMANN (C. 1936. I. 2071) lieferte III nur ein Semicarbazon, F. 167° (λ_{\max} . 3045 Å) u. die nach letzteren Autoren dargestellten waren mit den jetzt auf anderem Wege gewonnenen Verb. spektroskop. identisch. III kondensiert sich leicht mit Cyanessigsäure unter Bldg. von α -Cyan- ζ, κ -dimethyl- $\Delta^{a, r, \eta}$ -undecatrien- α -carbonsäure (VI); hier, wie auch an anderen Stellen des Originals, versehentlich ζ statt κ ; der Ref.), ein Öl, das wohl, wie Citrylidencyanessigsäure (vgl. TIEMANN, l. c.), aus einem Isomerengemisch besteht; isoliert werden konnte eine kryst. Verb. vom F. 150° (λ_{\max} . 3480 Å), wohl eine einzelne Modifikation von VI. Aus den Mutterlaugen des nach KUHN u. Mitarbeitern (l. c.) dargestellten Semicarbazons von III wurde in geringer Menge ein zweites Semicarbazon vom F. 158° (λ_{\max} . 3255 Å) isoliert, das nach seiner Zus. aus einem Kondensationsprod. von Citral mit 2 Mol Acetaldehyd stammen muß. Vff. nehmen an, daß es sich um eine alicycl. Verb. handelt, die nach ihrer Absorption ein konjugiertes Syst. des Typus =C=C-C=C-C=C-C=O enthalten soll; für den zugrunde liegenden Aldehyd kommen dann die Formulierungen VII, VIII oder IX in Betracht. Zur weiteren Unters. dieses Prod. u. um die Möglichkeit der direkten Darst. von VIII zu prüfen, wurde die Kondensation von Citral mit Crotonaldehyd (+ Piperidin-Essigsäure) untersucht; von den aus dem Rk.-Prod. gewonnenen Fraktionen (Trennung s. Original) wurden 3 näher untersucht. Die Fraktion Kp._{0,03} 86–88° lieferte ein Semicarbazon, F. 206° (λ_{\max} . 3255 Å), das also das gleiche konjugierte Syst. wie das Semicarbazon vom F. 158° enthält, mit dem es der Analyse nach isomer ist. Fraktion Kp._{0,1} 115–118° ergab ein rohes Semicarbazon, aus dem als Hauptprod. (neben wenig Semicarbazon vom F. 206°) ein Semicarbazon vom F. 160° erhalten wurde, das mit obiger Verb. vom F. 158° ident. war; damit kommt Formel IX für den Aldehyd nicht mehr in Betracht. Obwohl bei dieser Kondensation auch die Bldg. cycl. Prodd. möglich ist, wird die Herkunft des Semicarbazons vom F. 160° von einem offenkettigen Aldehyd durch die Hydrierung (nach JACKSON u. JONES, C. 1936. II. 4001) bewiesen, wobei einschließl. der Semicarbaziddoppelbindung 5 Doppelbindungen abgesätt. werden. Der aus dem Semicarbazid regenerierte Aldehyd zeigt ein Absorptionsmaximum bei $\lambda = 3140$ Å, was die Anwesenheit des im Falle des Semicarbazons beobachteten konjugierten Syst. bestätigt (vgl. α -Aldehydo- $\Delta^{a, r, \eta}$ -heptatrien, HAUSSER, KUHN, SMAKULA u. HOFFER, C. 1936. I. 2326). Ozonisierung des Aldehyds zeigte, daß α -Aldehydo- ζ, κ -dimethyl- $\Delta^{a, r, \eta}$ -undecatrien (VIII) vorlag, da hierbei Aceton u. Lävulinlaldehyd erhalten wurden. Die Natur des Unterschiedes zwischen den Semicarbazonen vom F. 160° u. F. 206° konnte noch nicht geklärt werden, doch geht ihre nahe Verwandtschaft aus den Absorptionsspektren hervor u. diese tritt auch bei den Phenylsemicarbazonen in Erscheinung. Die dritte untersuchte Fraktion, Kp._{0,1} 126–130°, lieferte ein Semicarbazon vom F. 197°, das zwar mit den Semicarbazonen aus den beiden anderen Fraktionen isomer war, jedoch ein Absorptionsmaximum bei 2855 Å besaß, was die Möglichkeit einer cycl. Struktur anzeigt. Wie an anderer Stelle (vgl. HEILBRON u. JONES, C. 1937. I. 363) erwähnt, wurde eine befriedigende Meth. zum Umwandlung von VIII in α -Aldehydo- δ -[2,2,6-trimethyl- Δ^6 -cyclohexenyl]-butadien ausgearbeitet, über die in Kürze berichtet werden soll.

Versuche. δ, θ -Dimethyl- $\Delta^{a, r, \eta}$ -nonatrien- α -carbonsäure, aus „Citrylidienmalonsäure“ (F. 186°, dargestellt nach VERLEY, l. c.) mit Cu-Bronze bei 130–140° u. 10–15 mm Druck, Kp.₁ 132–134°; Methylester, C₁₃H₂₀O₂, Säure in NaHCO₃ gelöst



u. mit $(\text{CH}_3)_2\text{SO}_4$ geschüttelt, Kp.₁₆ 137—140°. — α -Aldehydo- δ , β -dimethyl- $\Delta^{\alpha,\gamma,\gamma}$ -nonatrien (III), durch trockene Dest. des Ba-Salzes der vorigen (aus der Lsg. der Säure in KOH durch Fällen mit BaCl_2) mit Ba-Formiat, Kp._{0,1} 105—110°; Semicarbazon, Nadeln aus Methanol, F. 167°. — III u. sein Semicarbazon, Kp.₂ 125—135° bzw. F. 166—168°, wurden auch nach KUHN, BADSTÜBNER u. GRUNDMANN (l. c.) dargestellt; aus den Mutterlaugen des Semicarbazons wurde in geringer Menge das Semicarbazon des α -Aldehydo- ζ , α -dimethyl- $\Delta^{\alpha,\gamma,\epsilon,\nu}$ -undecatetraens isoliert, Nadeln aus wss. Methanol, F. 158°. Aus dem Semicarbazon durch Dampfdest. mit 10%_{ig} Oxalsäure regeneriertes III, zeigte Kp._{0,1} 105—108° u. esterartigen Geruch. — Die Kondensation von Citral mit Crotonaldehyd (+ Piperidin-Eisessig) in CO_2 -Atmosphäre lieferte ein Rohprod., das durch fraktionierte Dest. in folgende Fraktionen getrennt wurde: 1. Citral, 2. Kp._{0,1} 95—105° (A), 3. Kp._{0,1} 113—120° (B), 4. Kp._{0,2} 134—138° (C), 5. Kp._{0,2} 142—145°. A zeigte nach nochmaliger Fraktionierung Kp._{0,03} 86—88° u. lieferte ein Semicarbazon $\text{C}_{15}\text{H}_{23}\text{ON}_3$, Nadeln aus Methanol, F. 206°, das mit Anilin bei 160—180° das entsprechende Phenylsemicarbazon, $\text{C}_{21}\text{H}_{27}\text{ON}_3$, gelbe Nadeln aus Methanol, F. 173°, ergab. B lieferte bei Refraktionierung eine Hauptfraktion mit Kp._{0,1} 115—118°; aus dieser Semicarbazon $\text{C}_{15}\text{H}_{23}\text{ON}_3$ (Semicarbazon von VIII), Nadeln aus Methanol, F. 160° (daneben wenig des Isomeren vom F. 206°); Phenylsemicarbazon, $\text{C}_{21}\text{H}_{27}\text{ON}_3$, wie oben, gelbe Nadeln aus Methanol, F. 134°. Der aus dem Semicarbazon (F. 160°) mit Oxalsäure dargestellte freie Aldehyd (VIII), $\text{C}_{14}\text{H}_{20}\text{O}$, war ein hellgelbes Öl, Kp._{0,05} 114—118°; 2,4-Dinitrophenylhydrazon, $\text{C}_{20}\text{H}_{24}\text{O}_4\text{N}_4$, rote, mikroskop. Nadeln aus verd. Essigsäure, F. 104 bis 105°; Anil, $\text{C}_{20}\text{H}_{25}\text{N}$, gelbbraunes, viscoses Öl, Kp.₁₅ 178—182°; Ozonisierung des Aldehyds ergab Aceton (2,4-Dinitrophenylhydrazon, F. 1289° u. Lävulininaldehyd (identifiziert als 2,4-Dinitrophenylhydrazon, F. 235—236°). C lieferte ein Semicarbazon $\text{C}_{15}\text{H}_{23}\text{ON}_3$, mikrokryst. Pulver aus Methanol, F. 197°, das im Gegensatz zu den Isomeren aus A u. B sich am Licht nicht gelb färbte. — α -Cyan- ζ , α -dimethyl- $\Delta^{\alpha,\gamma,\epsilon,\nu}$ -undecatetraen- α -carbonsäure (VI), $\text{C}_{15}\text{H}_{19}\text{O}_2\text{N}$, aus III mit Cyanessigsäure in wss. NaOH, nach Ansäuern, Ausäthern u. Eindampfen hinterblieb ein braunes Öl, aus dem sd. Lg. (Kp. 80—100°) eine gelbe Substanz auszog, Umkrystallisieren der letzteren aus wss. A. lieferte eine Form von VI, hellgelbe, mikrokrySTALLINE Substanz, F. 150°; der ligroinunlös. Anteil konnte nicht fest erhalten werden. — Absorptions- u. Extinktionsmaxima der dargestellten Verbb. s. Original. (J. chem. Soc. [London] 1937. 755—60. Mai. Manchester, Univ.) SCHICKE.

Ziro Nakamiya, Hydrierung der Vitamin-A-Fraktion aus dem Leberöl von *Stereolepis ischinagi* (Hilgendorf). II. (I. vgl. C. 1935. I. 920.) Bei der katalyt. Hydrierung einer Vitamin-A-Fraktion entsteht zu ca. 25% eine Perhydrovitamin-A-Fraktion (Trennung durch fraktionierte Dest.). Mit Brom bildet sich das Bromid $\text{C}_{20}\text{H}_{30}\text{Br}$, mit N-Malonester die Dicarbonsäure $\text{C}_{22}\text{H}_{40}\text{O}_4$ u. ein unbekannter KW-stoff $\text{C}_{18}\text{H}_{26}$ (F. 108°) sowie ein Alkohol $\text{C}_{18}\text{H}_{36}\text{O}$ (F. 140°). Die Dicarbonsäure liefert die bekannte Monocarbonsäure $\text{C}_{22}\text{H}_{42}\text{O}_2$ u. das Keton $\text{C}_{23}\text{H}_{44}\text{O}$ (neues Semicarbazon, F. 35°). Red. des Bromids mit Zn-Eisessig führt zu obigem KW-stoff, der nicht ident. ist mit *Gadusan*. (Sci. Pap. Inst. phys. chem. Res. 31. Nr. 694/702; Bull. Inst. phys. chem. Res. [Abstr.] 16. 27—28. Mai 1937. [Nach engl. Ausz. ref.]) VETTER.

Nicolas Bezsonoff und Mélanie Woloszyn, Die durch zwei reversible Reaktionen mit Phosphomolybdänsäure erwiesene zweifache Natur der oxydierten Formen sowie der Polarisation des Vitamins C. (Vgl. C. 1936. II. 1958.) Im wesentlichen ident. mit

der C. 1937. I. 4975 referierten Arbeit. (C. R. hebdomadaire Séances Acad. Sci. 204. 819—21. 8/3. 1937.) BERSIN.

Nélicia Mayer, Das Oxydoreduktionspotential der Reduktinsäure. Die nach REICHSTEIN u. OPPENAUER (C. 1933. II. 3716) aus Pektin dargestellte Reduktinsäure von der wahrscheinlichen Konst. I besitzt bei $pH = <3$ (>6) ein Absorptionsmaximum bei 2640 Å (2800 Å), dessen Bande bei der Oxydation mit Jod verschwindet, um bei anschließender Red. mittels Leukomethylenblau wieder zu erscheinen. Die bei 23° zwischen $pH = 5,10$ u. 6,80 in Ggw. von Redoxfarbstoffen (*Thionin*, *Methylenblau*, *Na-Salz der 1-Naphthol-2,6-dibromphenolindosulfonsäure*) elektrometr. bestimmte Redoxpotentiale von I liefern ein Normalpotential $E_0' = +0,467 \pm 0,005$ Volt. (J. Chim. physique 34. 109—16. Febr. 1937. Inst. f. phys.-chem. Biologie.) BERSIN.

Max Frankel, Das Verhalten von Peptiden in wässriger Lösung. Vf. prüft auf Kryoskop. u. refraktometr. Wege eine Anzahl Peptide auf ihr Assoziationsvermögen in wss. Lösungen. Peptide, die nur aus selbst schon assoziierenden Aminosäuren bestehen, zeigen Assoziation. Kryoskop. Messungen an Glycin u. seinen Di- u. Tripeptiden zeigen, daß mit wachsender Mol.-Größe die Assoziation verstärkt wird. Peptide aus assoziierenden u. nicht-assoziierenden Aminosäuren sind in wss. Lsg. nicht assoziiert. Vers. an einer Reihe von Peptiden, die nur aus nicht-assoziierenden Aminosäuren bestehen, zeigen, daß eine einfache Vergrößerung der Mol.-Größe u. eine Wiederholung der für Peptide typ. —NH—CO-Gruppe keine verstärkte Tendenz zur Assoziation hervorruft. (Biochemical J. 31. 491—99. April 1937. Jerusalem, Univ.) CARO.

Edwin J. Cohn, Arda A. Green und Muriel H. Blanchard, Untersuchungen zur physikalischen Chemie der Proteine. XIV. Die amphoteren Eigenschaften des Hämoglobins. (XIII. vgl. FERRY, COHN u. NEWMAN, C. 1937. I. 2184.) Vff. führen elektromotor. Messungen mit der Wasserstoffelektrode an Systemen durch, die Kohlenoxydhämoglobin, NaOH u. HCl enthalten. Das Säurebindungsvermögen des Hämoglobins wurde zu $148 \cdot 10^{-5}$, das Basenbindungsvermögen zu $113 \cdot 10^{-5}$ Mol/g berechnet. Hämoglobin enthält 174 dissoziierbare Gruppen, berechnet auf 1 Mol.-Gew. 66700. Pro Mol Hämoglobin sind 83—93 dreiwertige bas. Aminosäuren vorhanden. Daraus ergibt sich, daß die Hälfte der dissoziierbaren Gruppen im Hämoglobin sich von der Iminogruppe des Histidins, dem Guanidinkern des Arginins u. der ϵ -Aminogruppe des Lysins ableiten. Die freien Gruppen des Arginins u. Lysins dissoziieren bei stark alkal. Rk., die des Histidins bei Neutralität. Im Hämoglobinmol. sind 33 Histidinmol. enthalten. Etwa 13 von ihnen scheinen bei einem geringeren pH als dem isoelektr. Punkt zu dissoziieren. Die übrigen 20 dissoziieren bei den physiol. Bedingungen der Oxydation u. Red. des Hämoglobins. Eine Titrationskurve ist angegeben. Obwohl diese Kurve sehr von der Ionenkonz. abhängig ist, ist das maximale Basenbindungsvermögen bei salzfreien u. bei an NaCl n. Lsgg. gleich. (J. Amer. chem. Soc. 591. 509—17. März 1937. Boston, Mass.) CARO.

B. Susz, **Alexandre St. Pfau** und **Pl. A. Plattner**, Zur Kenntnis der flüchtigen Pflanzenstoffe. VI. Über die Absorptionsspektren des Azulens, Guajazulens und Velvazulens. (V. vgl. C. 1937. I. 4242.) Vff. haben die Absorption des Azulens (I), S-Guajazulens (II) u. Velvazulens (III) untersucht. Die Messungen wurden mit Hexanlsgg. ausgeführt. Die Spektren der 3 KW-stoffe sind im UV sehr ähnlich (Kurven im Original). Die Lage der Maxima ist, ausgehend von I, regelmäßig nach den längeren Wellen verschoben, u. zwar um 8—27 $m\mu$. Im sichtbaren Teil stimmen die Spektren von I u. II ebenfalls weitgehend überein; die Differenz zwischen den Frequenzen der aufeinander folgenden Maxima ist konstant u. beträgt im Mittel 730 cm^{-1} . Das violette III (I u. II sind blau) zeigt im sichtbaren Teil eine etwas andere Absorption; sein Spektr. ist weniger detailliert. Bzgl. Einzelheiten muß auf das Original verwiesen werden. Es ist sehr wahrscheinlich, daß I, II u. III dieselbe absorbierende Gruppe, nämlich den Ring des *Bicyclo-[0,3,5]-decapentaens-(1,3,5,7,9)*, besitzen. (Helv. chim. Acta 20. 469—77. 3/5. 1937. Genf, Univ., u. Genf-Vernier, Labor. von GIVAUDAN & Co.) LINDENBAUM.

S. Keimatsu, **T. Ishiguro** und **G. Fukui**, Untersuchung der Bestandteile der Harze. XII. Über kristalline Bestandteile der Resina Cryptomeriae. (I.) (XI. vgl. C. 1937. I. 3000.) Vff. haben das aus dem Stamme der Sugi (*Cryptomeria japonica* D. Don) herausickernde Harz gesammelt u. untersucht. Das Sommerharz ist dunkelbraun, sehr viscos, halbfest, das Herbstharz dunkelrotbraun, etwas hart; beide fast geschmacklos, in Ä. u. A. leicht löslich. Die Isolierung der kristallinen Bestandteile

erfolgte im allg. nach dem Verf. von TSCHIRCH. Ungefähre Zus. des Harzes: 10% äther. Öl; wenig in 1⁰/₀ig. (NH₄)₂CO₃-Lsg. lösl. Harzsäuren; 12⁰/₀ in 1⁰/₀ig. Sodalsg. lösl. Harzsäuren (roh); 8—9⁰/₀ in 1⁰/₀ig. NaOH lösl. phenol. Substanz (roh); 65⁰/₀ neutrale Substanzen (Resen). — Durch wiederholtes Umkrystallisieren der aus der Sodalsg. isolierten rohen Krystalle aus verd. A. oder verd. Aceton wurden 2 kryst. Substanzen erhalten. Die eine bildet weiße Nadeln, F. 159—161⁰, $[\alpha]_D^{16,3} = -20,83^0$, $[\alpha]_D^{17,5} = -18,99^0$, von der Zus. C₂₀H₃₀O₂. Ausbeute höchstens 3⁰/₀ der rohen Krystalle. Die Säure ist leicht lösl. in organ. Mitteln, unlösl. in W., lösl. in Sodalsg.; aus 5⁰/₀ig. Sodalsg. das Na-Salz in Schuppen; aus der NH₄OH-Lsg. ein seidgees NH₄-Salz. Da vermutlich eine Säure der Pimarsäurereihe vorliegt, wird sie vorläufig *Cryptopimarsäure* (I) genannt. LIEBERMANNsche Rk. rotviolett braun, dann allmählich braun. SALKOWSKI-HESESche Rk.: Chlf.-Schicht farblos, H₂SO₄-Schicht gelbbraun, nicht fluoreszierend. Durch ca. 30-std. Erhitzen der I mit Se wurde mit guter Ausbeute *Pimanthren* (1,7-Dimethylphenanthren), C₁₈H₁₄, Platten, F. 85⁰, erhalten; *Pikrat*, orangefarbene Nadeln, F. 131—132⁰; *Styphnat*, gelbe Nadeln, F. 158,4⁰; *Chinon*, C₁₆H₁₂O₂, orangefarbene Platten, F. 167,2⁰; *Chinoxalin*, gelbliche Nadeln, F. 194⁰. Ein Vgl. mit anderen Harzsäuren von der Formel C₂₀H₃₀O₂ ergibt, daß I bzgl. F. u. Drehungsvermögen der δ -Piceapimarsäure (F. 160—162⁰, $[\alpha]_D = -17,8^0$) sehr ähnlich ist. Vermutlich hat I eine ähnliche Konst. wie die Dextropimarsäure. — Die andere kryst. Substanz bildet Würfel oder Platten, F. 161—162⁰, u. konnte wegen zu geringer Ausbeute noch nicht untersucht werden. — Die aus der 1⁰/₀ig. NaOH-Lsg. isolierte Substanz bildete nach Reinigung aus Ä., dann viel CH₃OH weiße Prismen, F. 283—284⁰ (Zers.), von der Zus. C₂₀H₃₀O₂ oder C₂₀H₂₈O₂. Ausbeute ca. 3⁰/₀ der Resina Cryptomeriac. Schwer lösl. in organ. Mitteln, unlösl. in W. u. Soda, lösl. in Laugen (gelbbraun). Die Substanz enthält darnach ein phenol. OH, gibt aber keine Färbung mit FeCl₃. LIEBERMANNsche u. SALKOWSKI-HESESche Rkk. negativ; charakterist. ist aber die gelbgrüne Fluoreszenz der H₂SO₄-Schicht. OCH₃, OC₂H₅ oder CO nicht vorhanden. Mit Acetanhydrid u. Na-Acetat ein *Acetylderiv.*, C₂₂H₃₂O₃, Prismen, F. 164,5—165⁰, $[\alpha]_D^{17,5} = +26,72^0$. Mit (CH₃)₂SO₄ ein *Methyläther*, C₂₁H₃₂O₂, Platten, F. 136,8 bis 137,2⁰. Das andere O-Atom dürfte ätherartig gebunden sein. (J. pharmac. Soc. Japan 57. 92—96. April 1937. Tokio, Univ. [Nach dtshc. Ausz. ref.]) LINDENBAUM.

A. F. Holleman, Leerboek der organische chemie. Geheel opnieuw bew. door J. P. Wibaut. Groningen: J. B. Wolters. 1937. 8^o.

I e gedeelte. 13 e druk. (393 S.) fl. 7.50.

G. Ross Robertson, Laboratory practice of organic chemistry. New York: Macmillan. 1937. (338 S.) 8^o. 2.25.

E. Biologische Chemie. Physiologie. Medizin.

E₁. Allgemeine Biologie und Biochemie.

B. Lustig, *Über Darstellung und Eigenschaften der Carcinomdarmsäure des Menschen*. Darst. der „Carcinomdarmsäure“ u. der „Normaldarmsäure“ wird beschrieben. Beide Substanzen sind zum größten Teil Fettsäuregemische mit hohem Palmitinsäuregeh. u. zeigen keine Differenzen im Röntgen- u. UV-Spektrum. Die im cytolyt. Vers. nach FREUND u. KAMINER auf Krebszellen gegenüber Normalserum ausgeübte Schutzwirk. der „Carcinomdarmsäure“ läßt sich durch das beschriebene Reinigungs- u. Anreicherungsverf. erheblich steigern. Die so erhaltene Substanz ist frei von Stickstoff, Phosphor, Cholesterin u. Gallensäuren, hat Säurecharakter u. zeigt JZ. 18,4, SZ. 244,6. (Z. Krebsforschg. 45. 480—87. 31/5. 1937.) SCHLOTTMANN.

P. A. Clearkin, *Die Wirkung des Colchicins auf normale und neoplastische Gewebe bei Mäusen*. Colchicin hemmt nicht das Wachstum des Mäusesarkoms S 37 in vivo, wohl aber tritt eine merkliche Wachstumsverzögerung des Sarkoms S 37 in vitro ein, wenn die Tiere mit Colchicin behandelt waren. Die Wrkg. des Colchicins auf die Mitosis ist allein hemmend. Es schützt die Zellen nicht vor dem Eintritt in die Mitosis, wohl aber interferiert es mit der Vollendung des Cyclus. Sarkom S 37 wird durch Colchicin weniger geschädigt als viele n. Gewebe. (J. Pathol. Bacteriology 44. 469—80. März 1937. Belfast, Queen's Univ., Inst. Pathol.) MAHN.

* W. Cramer und E. S. Horning, *Veränderungen an der Nebenniere bei Östrinbehandlung und Brustkrebs*. (Vgl. C. 1937. I. 2803.) Während Pinselung von über (1000 Mäusen männlich u. weiblich) mit *Benzpyren*, *Dibenzanthracen*, *Teer* lediglich

lokale maligne Veränderung des Gewebes hervorrief, wurde durch cutane Behandlung mit Östrin der endokrine App. stark beeinflußt. Bei Verwendung von Mischstämmen zeigte die Nebenniere nach 5—6 Wochen langer Pinselung mit dem Hormon eine goldbraune Zone lipidreicher Zellen zwischen Mark u. Rinde. Die braune Substanz ist unlösl. in kaltem Aceton u. kaltem A., Chlf. entfärbt. Die gleichen Veränderungen wurden bei Tieren des Stammes „R III, Dobrovolskaia-Zavadskaia“ mit starker Disposition für Mammatumoren festgestellt, u. zwar bei den nicht gepinselten weiblichen u. bei den mit Östrin behandelten männlichen Tieren vor Entw. des Mammacarcinoms. (J. Pathol. Bacteriology 44. 633—42. Mai 1937. London, Imperial Cancer Res. Fund.)

SCHLOTTMANN.

A. Lacassagne und W. Nyka, *Schwache Reaktion von Benzopyrenpinselungspapillomen auf intravenöse Injektion des Shopevirus bei Kaninchen nach Hypophysenzerstörung*. Bei 4 von 6 Kaninchen wurde durch Spicken mit Radiumröhrchen die Hypophyse weitgehend zerstört. Alle Tiere wurden zweimal wöchentlich mit 1%ig. Benzopyrenlsg. ca. 3½ Monate lang am Ohr gepinselt. Ca. 4 Wochen nach Beendigung der Pinselung erhielten die Tiere je 5 cem RINGER-Extrakt von SHOPE-Papillombrei (1:100) intravenös, zur Kontrolle der Wrkg. des SHOPE-Virus zugleich auch eine kleine Dosis intracutan injiziert. Bei beiden Kontrolltieren zeigten sich nach einiger Zeit Flächen- u. Volumzunahme der Benzopyrenpapillome u. ihr Übergang in maligne Epitheliome. Bei den 4 Vers.-Tieren blieben die Papillome nach Art u. Größe unverändert bzw. bildeten sich zurück. (Bull. Ass. franç. Étude Cancer 26 (30). 154—62. Febr 1937. Paris, Radium-Inst., Labor. Pasteur.)

SCHLOTTMANN.

F. C. Pybus und E. W. Miller, *Die Wirkung von 1,2,5,6-Dibenzanthracen auf Spontanumoren der Maus*. Ca. 150 Mäuse wurden mit 1,2,5,6-Dibenzanthracen behandelt. Verwendet wurden Tiere vom „Simpson“-Stamm mit 100% Spontanmammatumor, von 2 Mischstämmen u. vom „Edinburg“-Stamm mit sehr schwacher Disposition für Mammatumor. Die Substanz wurde im Futter (je 7,5 mg bis 75 mg Gesamtmenge) u. in fl. Form als koll. Lsg. nach BOYLAND (29—45 mg Gesamtmenge in 4 Wochen) verabfolgt, ferner subcutan bzw. intraperitoneal injiziert, u. zwar 1. als koll. Lsg. von je 0,15 mg (1—10 mg Gesamtmenge), 2. als Suspension in Olivenöl (15 u. 10 mg in 0,5 cem), 3. suspendiert in Gummilsg. (15, 10, 7,5, 5 mg in 0,5 cem). Bei 8 von 60 Mäusen mit Spontanmammatumor wurde teilweiser oder völliger Rückgang des Tumors beobachtet, vorübergehende Wachstumshemmung in 11 Fällen (injizierte Höchstmenge 10 mg). Injektionen von 15 bzw. 10 mg pro dosi erzielten bei 26 von 61 Mäusen vorübergehend Rückgang des Tumors. Die Fütterungsverss. (fest u. fl.) waren völlig ergebnislos. Sarkome u. Leukämien wurden überhaupt nicht beeinflusst. (Brit. J. exp. Pathol. 18. 126—37. April 1937. Newcastle/Tyne, Royal Victoria Infirmary, J. H. Burn Res. Labor.)

SCHLOTTMANN.

Dhese, La fluorescence en biochimie. Coll. problèmes biologiques. Paris: Les Presses Universitaires. 1937. 80 fr.

F. L. Hoffman, Cancer and diet. Baltimore: Williams & Wilkins. 1937. (767 S.) 8°. 5.00.

E₂. Enzymologie. Gärung.

Terje Enkvist, *Organische Katalysatoren und ihre systematische Aktivierung*. Vortrag, der ein Ref. über die Monographie von W. LANGENBECK: Die organ. Katalysatoren u. ihre Beziehungen zu den Fermenten (Berlin, 1935) gibt. (Suomen Kemistiseuran Tiedonantoja 66. 6—17. 1937. [Orig.: schwed.])

ALBERS.

Heinz Holter, *Enzymverteilung in Protoplasma*. (Vgl. C. 1937. I. 4961.) Es wurde in Arbaciaeiern, in Eiern des Wurmes Chaetophorus u. des Seeigels Psammerlimus die Verteilung von Peptidase bzw. Katalase untersucht u. festgestellt, daß keiner der geformten Bestandteile des Zytoplasmas als spezif. Träger der Enzyme auftritt. Wahrscheinlich treten sie gleichmäßig durch die ganze Matrix verteilt auf. (Arch. exp. Zellforsch. 19. 232—37. 1937. Kopenhagen.)

NORD.

Hans v. Euler, Heinz Heiwinkel und Fritz Schlenk, *Enzymatische Inaktivierung der Codehydrase II*. Vff. untersuchen die Einw. von Muskelenzymen auf Codehydrase II (WARBURGS Co-Ferment), die bei Zimmertemp. über verschied. Zeiten einem Muskelbrei ausgesetzt wird. Dann wird die Mischung 5 Min. bei 100° gehalten u. zentrifugiert. Die Lsgg. werden im ROBISON-Esterdehydrasesyst. geprüft. Es zeigt sich, daß nach 1, 2, 3 Stdn. noch 15, 9, 4% der ursprünglichen Wrkg. vorhanden sind. (Hoppe-Seyler's Z. physiol. Chem. 247. IV—V. 26/5. 1937. Stockholm.)

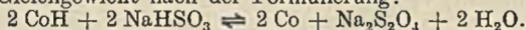
ALBERS.

Hans v. Euler und **Heinz Heiwinkel**, *Enzymatische Inaktivierung der Cozymase*. Die in Rattenmuskel, Rattenleber, Kaninchengehirn u. im JENSEN-Sarkom vorhandene Cozymase (als Summe von Cozymase + Dihydro-Cozymase) nimmt nach dem Tode der Vers.-Tiere sehr schnell ab. Dieser enzymat. Abbau verläuft anders als der Alkaliabbau der Cozymase, er führt nicht zu einer Cophosphorylase; offenbar wird die gebildete Adenylsäure weiter gespalten. (Naturwiss. 25. 269. 23/4. 1937.) ALBERS.

E. Adler, **H. v. Euler** und **H. Hellström**, *Wirkung der Cozymase als spezifisches Co-Enzym der Milchsäuredehydrogenase des Herzmuskels*. An Hand spektrograph. Messungen zeigen Vff., daß das Co-Enzym der Milchsäuredehydrase ident. ist mit dem Co-Enzym der A.-Dehydrase, also gleich Cozymase ist. Als Zwischenprod. der Red. von Brenztraubensäure zu Milchsäure wird Dihydro-Cozymase angenommen. (Nature [London] 138. 968—69. 5/12. 1936.) ALBERS.

F. Schlenk, *Säurehydrolyse der Cozymase*. (Vgl. C. 1937. I. 899.) Durch Säurehydrolyse der Cozymase entsteht eine als *Co-Phosphorylase* wirksame Verb., die wahrscheinlich mit Adenylsäure ident. ist. Die Säurehydrolyse führt rasch weiter zur Abspaltung des Adenins u. des Nicotinsäureamids. (Naturwiss. 25. 270. 23/4. 1937.) ALBERS.

Harry Hellström, *Zum Mechanismus der Hydrosulfidreduktion der Cozymase*. Es wird versucht, aus der Lage des absorptionsspektrograph. gemessenen Gleichgewichts zwischen Cozymase (I) u. Hydrosulfid (II) ein Bild über das Redoxpotential u. die Hydrierungsstufen der I zu gewinnen. Für die aus den opt. Messungen gewinnbaren Mengen an I u. Dihydro-I sowie II werden Formeln abgeleitet. Die Rk. I + II verläuft offenbar in Stufen: Bldg. eines Anlagerungsprod. — einer „gelben Stufe“, die ein Monohydroderiv. der I darstellt — schließlich Dihydro-I. Monohydro-I (CoH) steht mit II im Gleichgewicht nach der Formulierung:



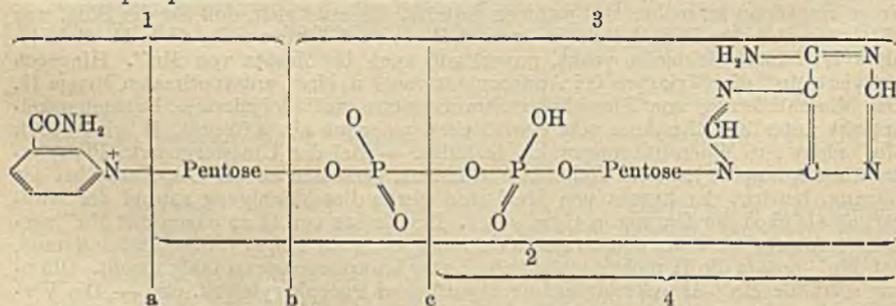
Das Gleichgewicht ist sehr zugunsten des II verschoben, die Einstellungsgeschwindigkeit ist bei $p_{\text{H}} = 6$ wesentlich größer als im alk. Gebiet ($p_{\text{H}} = 13$). Monohydro-I besitzt ein niedrigeres Redoxpotential als II. (Hoppe-Seyler's Z. physiol. Chem. 246. 155—62. 13/3. 1937. Stockholm.) ALBERS.

H. v. Euler, **E. Adler**, **G. Günther** und **R. Vestin**, *Die Wirkungen von Cozymase, Adenylsäure und Cocarboxylase und ihre Beeinflussung durch Mn⁺⁺*. Für die Muskelglykolyse darf als sicher gelten, daß Adenylsäure (I) als Cophosphorylase u. Cozymase (II) als Coredoxase nebeneinander notwendig sind. Da auf Grund eines Befundes von ORLMAYER u. OCHOA (C. 1937. I. 4961) der Zusatz von Mn⁺⁺ die II im Phosphobrenztraubensäure-Glucosysyst. zur Phosphatübertragung befähigen sollte, wurde diese Frage eingehend an mehreren Systemen geprüft. Es zeigt sich, daß für die Bldg. von Milchsäure bei der Muskelglykolyse sowohl II als auch I notwendig sind: II allein ist ohne Wirkung. Sie bleibt prakt. unwirksam auch bei Zusatz von Mn⁺⁺. Hingegen aktiviert Mn⁺⁺ die Glykolyse bei Anwesenheit von I u. einer unteroptimalen Menge II. Die Mineralisierung von Phosphobrenztraubensäure mit dialysiertem Rattenmuskel-extrakt unter Zuhilfenahme von I wird eher gehemmt als gefördert, II wird durch Mn⁺⁺ nicht zur Mineralisierungswrkg. befähigt. — Bei der Umesterungsrk. Phosphokreatin-Cophosphorylase im Hefemacerationsaft, gemessen an der CO₂-Entw. bei der Gärung, bewirkt der Zusatz von Mn⁺⁺ eine starke Beschleunigung sowohl der Nullgärung als auch der Gärung in Ggw. von I. Der Zusatz von II zu einem mit Mn⁺⁺ versetzten Ansatz hat keine weitere Beschleunigung mehr zur Folge. Vff. schließen daraus, daß Mn⁺⁺-Zusatz die II nicht zur Aufnahme von Phosphatgruppen fähig macht. Offenbar setzt die Mn⁺⁺-Aktivierung an der eigentlichen Phosphorylaserk. ein. — Die Vergärung von Brenztraubensäure selber wird im Gemisch Ätiozymase + Cocarboxylase durch Mn⁺⁺ beschleunigt (vgl. HAMAMOTO, C. 1936. I. 4030). — Die Wrkg. der A.-Dehydrase ist durch Mn⁺⁺-Zusatz nicht zu beschleunigen. (Hoppe-Seyler's Z. physiol. Chem. 247. 127—34. 26/5. 1937. Stockholm.) ALBERS.

Ragnar Vestin und **Hans v. Euler**, *Versuche über die Einwirkung von Alkali auf Cozymase*. Vff. untersuchen weiterhin die Einw. von Alkali auf Cozymase (I), um über die Frage der bei der Alkalibehandlung entstehenden Cophosphorylase Auskunft zu erhalten. Die reine I verbraucht bei der Titration 1 Äquivalent Alkali pro Molekül. Bei der Behandlung mit Alkali werden nun neue Säuregruppen freigelegt: I wird bei 100° mit geringem Alkaliüberschuß behandelt u. das dabei verbrauchte Alkali wird ständig nachgegeben. Es zeigt sich, daß der Alkaliverbrauch nunmehr einem Grenzwert von 3 Äquivalent Alkali zustrebt. Schon bei Verbrauch von 2 Äquivalent Alkali tritt Inaktivität mit Bezug auf die Gärung auf. — Die intakte I verbraucht

7—8 Äquivalent Jod pro Mol, bei der Alkalibehandlung fällt der J-Verbrauch im Laufe der Erhitzung auf einen Grenzwert von 1 J-Äquivalent. Die durch Hydrolyse mit Säure aus I entstehenden inakt. Prodd. zeigen einen Mehrverbrauch von J, der offenbar durch die Freilegung einer reduzierenden Gruppe des Zuckers erfolgt. — Bei der Alkalibehandlung von I wird ein säurelabiler Phosphorsäureester erhalten. Die Bedingungen seiner Entstehung werden untersucht. — Bei der Behandlung der I in der Hitze wird immer eine gewisse Menge anorgan. Phosphat freigelegt. Es besteht Parallelität zwischen der Veränderung im J-Verbrauch, der Freilegung saurer Gruppen (Titration) u. der Bldg. des säurelabilen Phosphorsäureesters. Diese letzten Rkk. gehen noch weiter, wenn die Gärungsaktivität der I bereits vernichtet ist. (Hoppe-Seyler's Z. physiol. Chem. 247. 43—51. 4/5. 1937. Stockholm.) ALBERS.

F. Schlenk, H. v. Euler, H. Heiwinkel, W. Gleim und H. Nyström, Die Einwirkung von Alkali auf Cozymase. Cozymase (I)-Präpp. werden bei der Reinigung hartnäckig von Adenosinphosphorsäure begleitet, die die phosphatübertragende Wrkg., die früher an I-Präpp. gefunden wurden, bedingen. So konnte aus dem Gemisch der bei I-Herst. anfallenden Begleitstoffe Adenosin-5-phosphorsäure isoliert werden durch Aufarbeitung der bei den letzten Schritten der Isolierung gewonnenen Ba- u. Pb-Salze. Genaue Vorschrift im Original. — Als Prüfsyst. für die Abwesenheit bzw. Anwesenheit von Phosphatüberträgern in I-Präpp. wird die Mineralisierung von Phosphoglycerinsäure im dialysierten Rattenmuskelextrakt unter Zusatz der betreffenden Präpp. benutzt. — Die Tatsache daß I nicht als Phosphatüberträger wirkt, steht im Gegensatz zu Angaben von MEYERHOF u. Mitarbeiter (C. 1936. II. 1360. 2732. 1937. I. 635). — Zur Aufklärung der Alkalieinw. auf I (bei der eine gärungsaktiv. Cophosphorylase entsteht) werden Verss. angestellt, die Spaltstücke aus dem Hydrolysegemisch zu isolieren. Die Cophosphorylase (II) (bzw. ein Gemisch mehrerer Cophosphorylasen kann als Ag-Salz gefällt werden; aus der Mutterlauge der Lsg. kann Nicotinsäureamid isoliert werden. II kann wie I in saurer Lsg. hydrolysiert werden, dabei wird Adenin freigelegt. — Die Eig. der über das Ag-Salz isolierten II-Präpp. stimmen weitgehend mit den früher an II-Lsgg. von MYRBÄCK u. ÖRTENBLAD C. 1935. II. 867. 868) gewonnenen Ergebnissen überein. So ist der Laugenverbrauch bei der Titration erhöht gegen reine I (berechnet pro Atom P). — Offenbar sind bei der Alkalihydrolyse der I mehrere Rkk. im Spiel. Ein Trennungsvorgang versucht, die verschied. Abbauprodd. zu gewinnen. Schema im Original. Die Analysendaten einer für II wirksamen Fraktion zeigen die wahrscheinliche Identität von II mit Adenosindiphosphorsäure. An einem Formelschema



werden die Vorgänge verdeutlicht: a, b, c bezeichnen die Stellen der Spaltung; 1, 2, 3, 4 die entstehenden Prodd., die unter verschied. angegebenen Bedingungen entstehen. Mit den Formulierungen stimmt überein, daß reine I von Desaminase nicht, in der Hitze alkalibehandelte I aber angegriffen wird. — Auf die Bedeutung der in der Natur möglichen Rk. $I \rightleftharpoons II$ wird hingewiesen. (Hoppe-Seyler's Z. physiol. Chem. 247. 23—33. 4/5. 1937.) ALBERS.

Hans von Euler, Ragnar Vestin und Heinz Heiwinkel, Umphosphorylierung in Gegenwart von Cozymase. Die Aktivatorwrkg. der Cozymase (I) bei Umesterungs- rkk. sowie die Analogien zu den Wirkungen der Adenylsäure (II) bei der Glykolyse ließen vermuten, daß auch die I bei der Phosphatübertragung bei der Glykolyse beteiligt ist. Die angestellten Verss. zeigen: Im Syst. dialysierter u. gealterter Muskel- extrakt + Mg + Phosphokreatin entsteht bei I-Präpp., die nicht einer Umfällung mit

Essigester aus Methanol-HCl unterworfen wurden, eine Pyrophosphatfraktion unter Verbrauch von Phosphokreatin. Auch die alkal. Abbauprodukte der I sind zu dieser Rk. fähig. Aus den zahlenmäßigen Angaben folgt, daß das Pyrophosphat nicht durch Anlagerung von Phosphorsäure an I entstanden sein kann. Die analyt. Daten weisen vielmehr auf eine Ähnlichkeit mit Adenosintriphosphat hin. (Svensk kem. Tidskr. 48. 176—83. Juli 1936.)

ALBERS.

H. v. Euler und E. Adler, *Zur Frage der phosphatübertragenden Co-Enzyme (Co-Phosphorylasen)*. Die noch nicht geklärte Fähigkeit der *Cozymase* (I) zur Phosphatübertragung bei der Gärung, im bes. zur Umesterung zwischen Phosphobrenztraubensäure u. Glucose, wird geprüft. Als Test für die Befreiung der I-Präpp. von Cophosphorylase dient die (in dem Falle fehlende) Mineralisierung von Phosphoglycerinsäure im dialysierten Muskelextrakt. — Zunächst wird die I mit Adenylsäure (II) verglichen: In einem Gemisch von Phosphoglycerinsäure (III), Hefemacerationssaft u. II wird die mit der III im Gleichgewicht stehende Phosphobrenztraubensäure in dem Maße vergoren, wie durch Umesterung auf II Brenztraubensäure in Freiheit gesetzt wird. Die Anfangsgeschwindigkeit der Gärung wächst mit steigender II-Konz., die Gärung kommt fast zum Stillstand, wenn die II zu Adenosintriphosphat verestert ist. I hat auf dieses Syst. prakt. keinen Einfl., erst nach dem Erhitzen in alkal. Lsg. entsteht aus I ein wirksames Co-Ferment. — Im dialysierten Macerationssaft ist eine geringe aktivierende Wrkg. der I bemerkbar, die jedoch von II weit übertroffen wird. Die Herabsetzung der Konz. des Phosphatpuffers ($p_H = 6,33$) von 0,1- auf 0,01-mol. bewirkt höhere Gärkurven; möglicherweise ist diese Phosphathemmung durch eine mitwirkende phosphat. Rk. zu erklären. — Die quant. Verfolgung des Phosphatumsatzes zeigt, daß bei der Aufspaltung von Phosphoglycerinsäure mit II Adenosintriphosphat gebildet wird (vgl. LUTWAK-MANN u. MANN, C. 1936. I. 578, MEYERHOF u. KIESSLING, C. 1936. I. 1895). Beim Vgl. von I u. II als Aktivatoren ist die Pyrophosphatfraktion bei II erheblich größer als bei I. Ebenso ist der Zuwachs an anorgan. Phosphat während der Rk. bei II größer als bei I. — Die Vergärung von Phosphoglycerinsäure geht außer mit II als Coferment bei Ggw. von Glucose auch mit reiner I vor sich. Dabei drückt sich eine steigende II-Menge mehr in einer Herabsetzung der Angärzeit als in einer Beschleunigung der Gärung aus. Merkwürdig ist es, daß in einer offenbar II-freien Apozymase I allein fähig ist, die Glucosegärung in Gang zu bringen. — Aus den Ergebnissen wird geschlossen, daß I der II als Phosphatüberträger nicht vergleichbar ist. (Hoppe-Seyler's Z. physiol. Chem. 246. 83—98. 24/2. 1937. Stockholm.)

ALBERS.

Hans von Euler und Harry Hellström, *Kataphoreseversuche an Alkoholaldehydhydrase*. Vff. charakterisieren die *Alkoholaldehydhydrase* (I) durch Best. des isoelekt. Punktes. Nach THEORELL (C. 1935. I. 1253) wird die Wanderungsgeschwindigkeit der I bei verschied. p_H bestimmt. Die diesbzgl. Aktivitätsbestimmungen geschehen durch Messung der Hydriergeschwindigkeit der *Cozymase* als des Co-Ferments der I. Der isoelekt. Punkt der I ergibt sich etwa bei $p_H = 5,2$. (Hoppe-Seyler's Z. physiol. Chem. 246. 149—54. Stockholm, 13/3. 1937.)

ALBERS.

Hans von Euler und Gunnar Günther, *Zur Kenntnis der Kohlenhydratresynthese in der Leber*. Die Resynth. der Milchsäure zu Kohlenhydrat (Glykogen) wird in Leberschnitten in ihrer Beeinflussbarkeit durch die Aktivatoren des Kohlenhydratabbaus untersucht. Die *Cozymase* bewirkt, obgleich sie enzymat. in der Leber abgebaut wird, eine Vergrößerung des Umsatzes zu Kohlenhydrat. Über die in Tabellen niedergelegten Einzelheiten vgl. das Original. (Hoppe-Seyler's Z. physiol. Chem. 243. 1—8. 21/9. 1936. Stockholm.)

ALBERS.

M. A. Stolberg, *Der Einfluß von Arsenpräparaten auf die Aktivität von Gewebslipase und -amylase*. Die Aktivität der *Lipase* (I) von Leber, Niere u. Herz weißer Mäuse wird durch *Na-Arsenit* (II) u. noch mehr durch *Atozyl* (III), die subcutan zugeführt wurden, erniedrigt. Durch II wird Milz-I nicht angegriffen, durch III nur wenig gehemmt. Die *Amylase* von Herz, Leber u. Niere wird durch II u. III aktiviert, während dasselbe Enzym in der Milz von III u. noch mehr von II inaktiviert wird. (Ukrain. biochem. J. [ukrain.: Ukrainski biochemitschni Shurnal] 9. 1099—1108. 1936.)

BERSIN.

Henry S. Simms und Nettie P. Stillman, *Stoffe, welche reifes Gewebe in vitro beeinflussen*. I. Die stimulierende Wirkung von *Trypsin* auf frisches reifes Gewebe. Das Wachstum von Kulturen aus reifem Gewebe wird durch Behandlung mit *Trypsin* oder *Papain* gefördert. Die proteolyt. Fermente beseitigen wahrscheinlich wachstums-

hemmende Stoffe. (J. gen. Physiol. 20. 603—27. 20/3. 1937. New York, Columbia Univ., College of Physicians and Surgeons, Dep. of Pathol.) ZIFF.

Hans von Euler, Gunnar Günther und Ragnar Vestin, Glykolyse und Phosphatumsatz in zellfreien Gehirnextrakten normaler Säugetiere. Die Beziehungen zwischen Milchsäurebildg. u. Phosphatumsatz werden im Hirn vom Kalb, Kaninchen u. von der Ratte verglichen. Aus den in der Literatur vorliegenden Angaben (vgl. Original) ist eine Beteiligung des Phosphats im Hirnstoffwechsel noch zweifelhaft. — Die untersuchten Fermentpräpp., gewonnen durch Extraktion von frischem, gekühltem Gehirngewebe, zeigen zunächst, daß das glykolyt. Syst. des Hirns eine andere Substratspezifität besitzt als Muskelgewebe: In erster Linie kommt an Stelle des Glykogens hier Glucose in Betracht; auch Fructose kann als Substrat dienen. Die Menge der aus Glykogen gebildeten Milchsäure ist wechselnd, manchmal beträgt sie weniger als $\frac{1}{3}$ gegenüber derjenigen aus Glucose. — Die Hirnextrakte sind bereits kurze Zeit nach der Herst. Co-Enzym-frei. Akt., sowie alkaliiaktivierter Cozymase, Adenylpyrophosphat u. Adenylsäure wirken als aktivierende Co-Fermente. Glutathion bewirkt nur unbedeutende Effekte. — Die Veresterung von anorgan. Phosphat scheint zur gebildeten Milchsäuremenge nicht in einem bestimmten Verhältnis zu stehen, doch ist die Anwesenheit von Phosphat offenbar notwendig, wengleich das Phosphat nicht die Rolle zu spielen scheint wie bei der Muskelglykolyse. Auch im Hirn tritt in Ggw. von NaF eine Umsetzung von Brenztraubensäure mit Hexosediphosphorsäure zu Milchsäure u. Phosphoglycerinsäure ein. Auch in der Hirnglykolyse sind offenbar Phosphorsäureester als Zwischenprod. beteiligt. (Hoppe-Seyler's Z. physiol. Chem. 240. 265—78. 12/6. 1936. Stockholm.) ALBERS.

Takeo Minagawa, Kupfer-Peroxydasereaktion roter Froschzellen: morphologischer Nachweis enger Beziehungen zwischen Peroxydase und Hämoglobin. 74. Mitt. über Peroxydasereaktion. Aus der mitgeteilten farbigen Tafel ist zu entnehmen, daß mit Hilfe der SATO-SEKIYA- bzw. SATO-SHOJI-Meth. die Möglichkeit nachgewiesen wurde, daß die peroxydasepositiven Granula mit der acidophilen Substanz ident. sind, welche durch die MAY-GIEMSA-Färbung gezeigt werden kann. (Tohoku J. exp. Med. 30. 398—404. 15/3. 1937. [Orig.: engl.]) NORD.

K. Ljubowzowa und E. Walter, Über die Proteasen des menschlichen Blutes. Das menschliche Blut zeigt 5 optimale Punkte für die Spaltung von Casein, die für Trypsin, Pepsin u. für 3 Gewebeproteasen charakterist. sind. Die Gewebeproteasen sind im Serum u. Plasma enthalten, ihre Menge ist jedoch nicht sehr beträchtlich; sie werden nicht von den Formelementen des Blutes absorbiert, während das Pepsin u. Trypsin von den Erythrocyten absorbiert werden. (Klin. Med. [russ.: Klinischeskaja Medicina] 14. 100—03. 1936. Moskau.) KLEVER.

Carl Martius, Über den Abbau der Citronensäure. Nach den Darlegungen des Vf. geht der oxydative Abbau der Citronensäure wahrscheinlich nur bei einigen anaeroben Bakterien über die Acetondicarbonsäure. Der Hauptweg verläuft gemäß dem von MARTIUS u. KNOOP (C. 1937. I. 3973) dargelegten Schema über cis-Aconit-, Isocitronen-, Oxal-, Bernstein- u. α -Ketoglutarinsäure. Für diese Auffassung spricht die rasche Dehydrierung der Isocitronensäure durch Gürkendehydrase, das biol. Vork. von Aconitsäure, von Isocitronensäure u. die Möglichkeit des Ersatzes von Citronensäure durch cis-Aconitsäure im THUNBERG-Versuch. Als experimentelle Stütze ergibt sich neben der Bldg. von α -Ketoglutarinsäure beim Abbau von Citronensäure durch Leberdehydrase die Umwandlung von cis-Aconitsäure in Citronensäure durch Citricodehydrase, welche eine Umkehr des beim oxydativen Abbau sich vollziehenden Dehydrierungsvorganges darstellt. α -Ketoglutarinsäure läßt sich nicht nur als Vorstufe der Bernstein- u. Oxalessigsäure auffassen, sondern auch als Zwischenprod. bei der Bldg. von Glutamin- u. Oxyglutaminsäure u. eventuell auch von Histidin. — Die fermentative Überführung von Citronensäure in α -Ketoglutarinsäure erfolgte mit Hilfe einer nach BERNEHM (C. 1929. I. 911) aus mit Aceton getrockneter Rindsleber dargestellten Fermentlsg. bei Ggw. von Methylenblau als Akzeptor in phosphatpufferter Lsg. bei $pH = 7$. Ausgehend von 2 g Citrat ließen sich nach 6-std. Einw. aus dem mit Essigsäure aufgekochten Filtrat 265 mg α -Ketoglutarinsäuredinitrophenylhydrazon isolieren. Zur Überführung der cis-Aconit- in Citronensäure diente das gleiche Ferment in einer Phosphatpufferlsg. von $pH = 6,9$. Nach 7-std. Einw. bei 37° waren von den zugesetzten 1,75 g Aconitsäure etwa 65% als Citronensäure auffindbar. (Hoppe-Seyler's Z. physiol. Chem. 247. 104—10. 26/5. 1937. Tübingen, Physiol.-Chem. Inst.) GUGGENHEIM.

Bror Hvistendahl, *Maltosetetraphosphat*. Vf. entwickelt für verschied. Zwischenprodd. der alkoh. Gärung auf Grund theoret. Überlegungen neue Formeln. Einzelheiten im Original. (Suomen Kemistiseuran Tiedonantoja 66. 32—38. 1937. [Orig.: schwed.]) ALBERS.

E₄. Pflanzenchemie und -physiologie.

Carl Niemann, Arthur B. Anderson und Karl Paul Link, *Die Isolierung und Charakterisierung eines Stärkepolysaccharids aus dem Blattgewebe des Apfelbaumes (Malus malus)*. (Vgl. C. 1936. I. 1023.) Die im August gesammelten Blätter eines 8 Jahre alten Apfelbaumes wurden zur Inaktivierung der Enzyme kurze Zeit unter Druck auf 115° erhitzt, bei 65° getrocknet, erschöpfend mit Aceton u. darauf mit Bzl.-A. (2:1) behandelt, dann mehrfach mit 85%ig. A. + 0,75% HNO₃ u. anschließend mit kaltem W. ausgezogen. Aus dem Rückstand läßt sich das Stärkepolysaccharid mit heißem W. extrahieren. Nach Reinigung (vgl. im Original) zeigt das *Stärkepolysaccharid* sehr ähnliche oder dieselben Eigg. (Hydrolysenkonstanten) wie die β -Amylosekomponente der gewöhnlichen Getreide- u. Knollenstärke u. wie das früher (l. c.) aus dem Holzigen Gewebe des Apfelbaumes isolierte Polysaccharid. (J. Biol. Chemistry 116. 447—55. Nov. 1936. Madison, Univ. of Wisconsin, Biochem. Res. Labor.) ELSN.

D. Breese Jones und Sammie Phillips, *Der Proteingehalt der Rinde von Black Locust, Robinia pseudacacia*. Robinia pseudacacia enthält mit im Mittel 21,5% Protein in der Rinde außergewöhnlich viel Protein. (J. Amer. chem. Soc. 59. 595—96. März 1937. Washington, U. S. Dep. of Agriculture.) CARO.

Treat B. Johnson, *Die Entdeckung und Identifizierung eines neuen Purinalkaloids im Tee*. Aus dem durch Extraktion von Tee gewonnenen Gemisch von Purinalkaloiden konnte Vf. das 1,3,7,9-Tetramethyl-2,6,8-trioxypurin in reinem Zustande gewinnen. (Vgl. FRISCHER, Ber. dtsch. chem. Ges. 17 [1884]. 1784; 30 [1897]. 3009.) (Science [New York] [N. S.] 85. 431. 30/4. 1937. Yale Univ.) KÜBLER.

R. Piacco, *Der graue Farbstoff des Reises*. Der Farbstoff ist eine spezif. Sorteneigentümlichkeit u. läßt sich schon an der Ähre durch UV-Strahlen nachweisen. (G. Riscicoltura 27. 12—15. 31/1. 1937.) GRIMME.

K. S. Markley, E. K. Nelson und Mildred S. Sherman, *Einige wachsartige Bestandteile aus der Schale von Floridagräpfe, Citrus grandis, ausgepreßten Öls*. Das durch Kaltpressung der Schalen von Florida Common and Duncan type grapefruit, Citrus grandis, L., Osbeck, erhaltene äther. Öl ergab nach der Dest. 7,5% eines nichtflüchtigen wachsartigen Rückstandes, dessen Ursprung im Kutikelwachs der Frucht zu suchen ist, das sich im Öl während des Pressens löste. Der Rückstand stellte ein gelblichgrünes Wachs dar, das bei 45—50° zu einem bräunlichen viscosen Öl schmolz. — Das mittlere Mol.-Gew. der festen Fettsäuren entsprach einer *Dotriakontansäure*, C₂₂H₄₁O₂, sie waren aber nach dem F. des Äthylesters (69,2°) u. dessen röntgenograph. gemessenen Kristallabständen ein wahrscheinlich tern. Gemisch. An fl. Säuren fanden sich *Linolen-, Linol- u. Ölsäure*. — Das gelblichrote Unverseifbare enthielt neben viel rotem arom. Öl geringe Mengen eines *Ketons* C₃₁H₅₂O, Nadeln aus Amylalkohol + Amylacetat), F. 253—254°; $[\alpha]_D^{20} = -20,1^{\circ}$ u. $-21,3^{\circ}$. Oxim, C₃₁H₅₃ON, Kristalle, F. 281—282°. Es gehört also nach C-Zahl u. F. zu der als *Sapogenine* bezeichneten Klasse der Polyterpenoide. Ferner enthielt das Unverseifbare wenig eines KW-Stoffgemisches, das nach F. u. röntgenograph. Messungen aus *n-Nonakosan*, C₂₉H₆₀, u. *n-Hentriakontan*, C₃₁H₆₄, neben geringen Mengen niedrigerer u. möglicherweise auch höherer Homologer bestand, u. mehr eines über das Phthalat u. Acetat gereinigten *Phyosterins* C₂₈H₄₈O = C₂₈H₄₇·OH, Platten (aus verd. A.), F. 137,5—138,5°; $[\alpha]_D^{20} = -0,37^{\circ}$ (Chlf.), entweder ein neues oder ein Gemisch der bekannten Phyosterine, Acetat, C₁₈H₁₇O·CO·CH₃, F. 112,5—113,5°; Acetatdibromid, C₁₈H₁₇OBr₂·CO·CH₃, F. 115°. — Dest. des aus dem Unverseifbaren stammenden roten Öls bei 10⁻⁴ mm Druck von 125—205° ergab in 35% Ausbeute eine *Umbelliferon* enthaltendes Sublimat. (J. Biol. Chemistry 118. 433—41. April 1937. Washington, U. S. Dep. of Agricult.) BEHRLE.

K. Fuzii, F. Fuzikawa und Y. Kudo, *Über die Bestandteile von Euphorbia humifusa, Willd.* Vff. haben aus genannter Pflanze *Gallussäure*, *Gallussäuremethylester*, *Quercetin* u. *inakt. Inosit* isoliert. Die Arbeitsweise wird beschrieben. (J. pharmac. Soc. Japan 57. 88—89. April 1937. Kyoto, Pharmazeut. Fachsch. [Nach dtsh. Ausz. ref.]) LINDENBAUM.

M. A. Wali und M. C. Tummin Katti, *Chemische Untersuchung der Bestandteile von Hydrocotyle asiatica*. 1. Der alkoh. Auszug von Hydrocotyle asiatica, einem in

Indien u. Ceylon an grasigen Plätzen wild wachsenden Kraut, das keine Alkaloide enthält, wird untersucht. Er lieferte bei der Dampfdest. eine geringe Menge eines grünen, den Geruch des Krautes aufweisenden *äther. Öls*. Der PAc.-Auszug des getrockneten Rückstandes wurde 12 Stdn. mit alkoh. NaOH verseift; die ungesätt. Fettsäuren enthielten auf Grund fraktionierter Dest. der Methylester, KMnO_4 -Oxydation u. Bromierung *Öl*-, *Linol*- u. *Linolensäure*-, die gesätt. Fettsäuren auf Grund fraktionierter Dest. der Methylester, mittleren Mol.-Gew. u. F., *Palmitin*-, *Stearin*- u. *Lignocerin-säure*; im Unverseifbaren fand sich *Sitosterin*, F. 137—138°, Acetylderiv., F. 123—124°. Letzteres war auch im A.- u. Chlf.-Extrakt des Rückstandes vom PAc.-Auszug enthalten. Der weiterhin aus dem Rückstand des Chlf.-Extrakts gewonnene Extrakt mit Essigester lieferte keine krystalline Substanz, während in dem aus dessen Rückstand erhaltenen A.-Extrakt nach den Farbkk. *Tannin* u. nach dem bei 203—204° sohm. Glucosazon *Glucose* vorhanden war. (Proc. Indian Acad. Sci. Sect. A 5. 109—14. Febr. 1937. Bangalore, Indian Inst. of Sc.; Aligarh, Muslim Univ.) BEHRLE.

H. O. Askew, *Die chemische Zusammensetzung der Nadeln von Pinus radiata*. Die chem. Unters. von 1- u. 2-jährigen Pinuspflanzen ergab, daß der Mineral- u. N-Geh. in den Nadeln am höchsten, in den Wurzeln am niedrigsten ist, während die Stammwerte in der Mitte liegen. Je älter die Bäume werden, desto größer werden die Verschiebungen der chem. Inhaltsstoffe. N u. P_2O_5 nehmen ab, wasserlös. Aschenbestandteile, CaO, Mn u. Cl-Verbb. nehmen zu, während MgO, K_2O u. Fe prakt. konstant bleiben. Für Pinuspflanzgärten wird eine Düngung mit $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ u. Superphosphat empfohlen, während eine Gabe von CaO u. K_2O in der Regel nicht nötig ist. (New Zealand J. Sci. Technol. 18. 651—55. Jan. 1937.) GRIMME.

J. Voss, *Über den Einfluß verschiedener Licht- und Strahlenarten auf die Entwicklung landwirtschaftlicher Kulturpflanzen*. Die Verss. wurden unter gänzlichem Ausschluß des Tageslichtes durchgeführt. In der Wrkg. der einzelnen Lichtquellen auf die Pflanzenentw. ergaben sich erhebliche Unterschiede. Schnellste Entw. ergab sich unter dem Lichte einer Glühlampe (Osram-Nitra-) von 500 Watt. Ähnlich verhielt sich das Licht einer Neonröhre. Die Na-Dampflampe erwies sich als gänzlich ungeeignet, Hg-Hochdrucklampen ergaben gute Anfangserfolge, bei weiterer Pflanzenentw. versagten sie jedoch. Ungefalterte Strahlen der Quarzlampe erwiesen sich als direkt schädlich. (Angew. Bot. 18. 43—75. 1936. Berlin-Dahlem.) GRIMME.

A. A. Kusmenko, *Versuche der Bestrahlung von Samen mit Licht verschiedener Wellenlänge*. Verss. mit Samen von 2 Weizensorten (*Tr. vulgare* Var. *lutescens* 062 u. *Tr. durum* Var. *melanopus* 069), *Perilla ocymoides* vom Amur u. verschied. Arten von *Nicotiana rustica* u. *Tabak*. Die Keimung der Samen wurde im Dunkeln, im Lichte einer elektr. Lampe (weißes Licht), im gelbroten u. blauen Lichte untersucht. Zur Erzeugung des farbigen Lichtes wurden fl. Filter: 1. eine 5%ig. Lsg. von $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ u. 2. eine ammoniakal. 15—20%ig. Lsg. von CuO, verwendet. Das erste Filter entsprach 750—575 m μ , das zweite 525—390 m μ . Nach der Keimung wurden die Pflanzen unter n. Bedingungen weiter in Topfverss. kultiviert. Außer der Beschleunigung der Entw. der mit rotgelbem Licht bestrahlten Weizenarten wurde eine Zunahme der Höhe u. Trockenmasse festgestellt. Bei *Perilla ocymoides* beschleunigte die rotgelbe Bestrahlung die Blüteperiode. Bei *Tabak* wurde eine Beschleunigung des Wachstums unter dem Einfl. des rotgelben u. eine Verzögerung unter dem Einfl. der blauen Belichtung festgestellt. Die Bestrahlung beeinflusst auch den *Nicotingeh.* der Blätter. (C. R. [Doklady] Acad. Sci. URSS [N. S.] 14. 227—30. 1937.) SCHÖNFELD.

Arthur A. Bless, *Wellenlängenabhängigkeit der Wirkung von Röntgenstrahlen auf Samen*. Getreidesamen wurden mit Röntgenstrahlen verschied. Wellenlänge bei gleichem Dosiszulauf mit steigenden Dosen bestrahlt, in Töpfen ausgepflanzt u. die Höhe in einwöchentlichen Abständen gemessen. Es ergab sich Stimulation bei kleinen, Wachstumshemmung bei größeren Dosen, kein Unterschied in der Wrkg. verschied. Wellenlänge. (Proc. Nat. Acad. Sci. USA 23. 194—96. April 1937. Univ. of Florida, Dept. of Physics.) ZIMMER.

David I. Macht und **Hilah F. Bryan**, *Vergleichende Untersuchungen über den Gehalt an reduzierenden Fermenten von trockenen, feuchten und gekeimten Samen von Lupinus albus*. Mit Hilfe der Meth. nach THUNBERG werden Samen von *Lupinus albus* in verschied. Keimstadien auf ihren Geh. an reduzierenden Enzymen untersucht. Er ist beim gequollenen Samen größer als beim Ruhesamen u. nimmt mit fortschreitender Keimung immer mehr ab. Es wurden bei den Keimlingen nur die Kotyledonen verwandt, die den größten Geh. an reduzierenden Fermenten besitzen; die Stengel haben

bedeutend weniger, die Wurzeln sind frei davon. Abnahme der reduzierenden Fermente im Ruhesamen mit zunehmendem Alter. (Amer. J. Bot. 24. 133—34. März 1937. Baltimore, Pharmacol. Labor. HYNSON, WESTCOTT u. DUNNING.) STUMMEYER.

Fred T. Wolf, *Eine Studie über die Ernährung von Achlya bisexualis und Saprolegnia ferax*. Die Peptonhydrolyse beider Organismen wird zum Teil bis zu 30 Tagen verfolgt u. quantitativ gemessen (NESSLER). *Achlya bisexualis* vermag Pepton schneller zu zersetzen als *Saprolegnia ferax*. Beide Organismen können Fette hydrolysieren. α -Naphthalinessigsäure hemmt das Wachstum u. verursacht Granulierung des Protoplasmas in den Hyphen. Die Ausnutzung von Pepton u. Zucker wird durch sie nicht beeinflußt. (Amer. J. Bot. 24. 119—23. März 1937. Wisconsin, Univ.) STUMMEYER.

* Albert L. Delisle, *Der Einfluß von Auxin auf die Verzweigung bei zwei Sorten von Atern*. *Aster novae-angliae* u. *Aster multiflorus* weichen sehr in der Ausbildg. von Verzweigungen voneinander ab. Diese verschied. Ausbildg. der Wuchsformen ist darauf zurückzuführen, daß die Sproßspitzen der ersten Form (relativ unverzweigt) mehr Wuchsstoff erzeugen als die der anderen. Wuchsstoff verhindert das Ausstreben der Seitenknospen u. damit die Verzweigung. (Amer. J. Bot. 24. 159. März 1937. Harvard Univ., Biol. Labor.) STUMMEYER.

Winifred E. Brechley, *Bor und die Überwachung der Pflanzenkrankheit*. Histor. u. literar. Behandlung des Themas. (Nature [London] 139. 536—37. 27/3. 1937.) STUMM.

Alan L. Martin, *Ein Vergleich der Wirkungen von Tellur und Selen auf Pflanzen und Tiere*. Beschreibung der Giftwrkkg. von Te u. Se auf Pflanzen u. Tiere. Se ruft bei Pflanzen Chlorose hervor. (Amer. J. Bot. 24. 198—203. April 1937. New York, Columbia Univ., Dep. of Bot.) STUMMEYER.

K. Meier, *Über eine durch Kalimangel bedingte „Gelbsucht“ an Thujapflanzen*. Der K₂O-Geh. der Asche gesunder Thujazweige beträgt 7,25—8,33%, von kranken Trieben 3,61—3,85%. Die Gelbsucht wird durch Düngung mit 30%₀g. Kalisalz verhältnismäßig leicht behoben. (Landwirtsch. Jb. Schweiz 51. 297—306. 1937. Wädenswil.) SCHOLZ.

E₆. Tierchemie und -physiologie.

Maurice Fontaine, *Über den Flavinegehalt verschiedener Organe des Aals*. Der Gesamtflavinegeh. vom Aal steigt im Verlauf seiner Entw. von 1,8 γ bis auf 5,1 γ pro g (Flavinegeh. verschied. Organe des ausgewachsenen Aals s. Original). Auffallend ist der hohe Flavinegeh. der Rückenhaut (17—26 γ pro g). Die Haut von Fischen mit Schuppen enthält vorwiegend eine blau fluoreszierende Substanz, während in der Haut s c h u p p e n l o s e r oder -armer Fische das gelbgrün fluoreszierende Flavin vorherrscht. (C. R. hebd. Séances Acad. Sci. 204. 1367—68. 3/5. 1937.) VETTER.

Otto Brunner, *Farbstoffe der Netzhaut*. Vortrag. Inhaltlich ident. mit den C. 1936. II. 2736 u. C. 1936. I. 796 referierten Arbeiten. (Österr. Chemiker-Ztg. 40. 203—07. 5/5. 1937.) CARO.

* Wolf S. Reichel, *Über die Behandlung des Asthma bronchiale mit Hormongemischen (Quotientinkur)*. (Vgl. C. 1937. I. 4252.) Therapeut. Kasuistik der Erfahrungen mit Quotientin, einem Hormongemisch, bestehend aus 6 COLLIP-Einheiten Parathormon, 0,375 mg Adrenalin u. 0,75 VÖGTLIN-Einheiten Hypophysenhinterlappenextrakt pro cem Präparat. — Das Gemisch setzt die Anaphylaxiebereitschaft des sensibilisierten Meerschweinchens stark herab u. hemmt die Symptome des anaphylakt. Schocks. — Die individuell durchgeführte Kur wird in den meisten von 15 berichteten u. eingehend vorgetragenen Fällen gut vertragen u. hatte fast durchgehend guten Erfolg. Der Vf. spricht das Quotientin als wirksames Asthmamittel für Klinik u. Praxis an. (Fortschr. d. Therap. 13. 285—87. Mai 1937. Rostock/Meckl., Med. Univ.-Klinik.) DANN.

Wm. Rowan, *Wirkungen der Verkehrsgeräusche und der Nachtbeleuchtung auf Londoner Stare*. Vgl.-Unterss. an Staren eines verkehrsreichen Londoner Viertels u. solchen vom Lande ergaben eine frühere Entw. von Testes u. Ovarien bei den ersteren. Abb. u. weitere Einzelheiten s. im Original. (Nature [London] 139. 668—69. 17/4. 1937. London WC 1, Univ. College, Departm. of Anatomy and Embryology.) WESTPHAL.

Véra Dantchakoff, *Über die Geschlechtsbestimmung bei einem feminisierten männlichen Tier*. Unters. über das Verhältnis zwischen erbbedingter u. experimenteller Geschlechtsbest. an Hähnchen, hervorgerufen durch Follikelhormoneinspritzungen. (C. R. hebd. Séances Acad. Sci. 204. 813—15. 8/3. 1937.) OFFE.

I. W. Rowlands und M. K. Mc Phail, *Die Wirkung von Progestin auf den Uterus der Katze*. Über die histolog. Einzelheiten der Wirkungen des Östrons u. des Progesterons

bei der jugendlichen u. der ovariectomierten erwachsenen Katze vgl. das Original. Es ergab sich, daß bei der hypophysektomierten Katze die zur Auslsg. der typ. Veränderungen notwendige Menge Progesteron größer ist als beim ovariectomierten Tier. Im Vgl. zum Kaninchen ist die zur Vorbereitung des Uterus auf die Wrkg. des Progesterons nötige Menge Östron 70-mal so groß. Bei der ovariectomierten Katze trat gleichzeitig beträchtliche Alveolarentw. der Brustdrüsen ein, während sich an den Mammæ der hypophysektomierten Tiere keine Wrkg. zeigte. (Quart. J. exp. Physiol. 26. 109—16. Okt. 1936. London NW 3, National Inst. f. Medic. Research, u. Edmonton, Can., Univ. of Alberta, Departm. of Physiology and Pharmacology.) WESTPHAL.

Finn Bøe, *Bewirkt das Progesteron eine Geburtsverzögerung?* Während durch Zuführung von gonadotropem Hormon u. Follikelhormon bei den Vers.-Tieren, (3—4 Monate alten, erstmalig graviden Ratten) die Geburt verzögert erfolgte, ließ sich diese Wrkg. mit Progesteron nicht erreichen. Vf. hält es danach für wahrscheinlich, daß bei Zufuhr gonadotropen Hormons während der Gravidität die sek. Östronblgd. die wesentliche Ursache für die Störung des Geburtsverlaufes mit daraus sich ergebender Verlängerung der Schwangerschaft ist. (Klin. Wschr. 16. 610. 24/4. 1937. Oslo, Univ., Pharmakol. Inst.) WESTPHAL.

P. M. F. Bishop, *Hormone bei der Behandlung menstrueller Störungen.* Übersicht. (Brit. med. J. 1937. I. 763—65. 10/4. 1937.) WOLZ.

P. Holtz, *Über Versuche zum Nachweis und zur quantitativen Bestimmung des Corpus luteum-Hormons.* Es wird versucht, die bei verschied. Tierarten hormonal bedingte Rk.-Art des Uterus auf Adrenalin zur Grundlage eines gegenüber dem Kaninchentest von CORNER u. ALLEN einfacheren u. empfindlicheren Nachw. zu machen; diese Rk., die darauf beruht, daß durch Corpus-luteum-Hormon die durch Follikelhormon bedingte Umkehr der Adrenalinwrkg. verhindert wird, ließ sich jedoch am Meerschweinchen nicht zu einem Test ausbauen. Weiter wurde versucht, auf der östrusverhindernden Wrkg. des Gelbkörperhormons eine Best.-Meth. für kleine Hormonmengen aufzubauen. Es gelang, die beim infantilen Meerschweinchen mit Follikelhormon zu bewirkende Brunstrk. durch gleichzeitige Gaben von Progesteron aufzuheben; es konnten auf diese Weise $\frac{3}{100}$ mg Progesteron nachgewiesen werden. (Naunyn-Schmiedeberg's Arch. exp. Pathol. Pharmakol. 184. 74—75. 12/12. 1936. Greifswald.) WESTPHAL.

F. Eichbaum, E. Kindermann, F. Oestreicher und M. Reiss, *Zur Frage der Unwirksamkeit des thyreotropen Wirkstoffes bei andauernder Zufuhr.* Mit thyreotropem Wirkstoff behandelte Tiere enthalten im Serum mit Beginn der refraktären Phase serolog. nachweisbare Antikörper, welche aus einer artspezif. u. einer hormonspezif. Komponente bestehen. Gegen den thyreotropen Wirkstoff aus Rinderhypophyse refraktäre Tiere reagierten auf den thyreotropen Wirkstoff der Schweinehypophyse. (Endokrinologie 18. 375—78. Mai 1937. Prag, Deutsche Univ., Hygien. Inst. u. Inst. f. allg. exper. Pathol.) ZIFP.

Yoshimasa Matsuoka, *Beiträge zur Kenntnis des sogenannten gebundenen Blutzuckers.* III. *Über den Einfluß der Pankreas- und Nebennierenfunktion auf den sogenannten gebundenen Blutzucker.* (II. vgl. C. 1936. II. 1369.) Die Veränderungen des sogenannten gebundenen (geb.) Blutzuckers nach Insulin sind beim Hunde recht uneinheitlich, so kann er erhöht oder prakt. unverändert sein. Eiweiß-Fettdiät ist ohne Einfl. auf den geb. Blutzucker. Insulin vermag die durch Hunger verursachte alimentäre Steigerung des geb. Blutzuckers in gewissem Umfange zu unterbinden. Bei teilweiser Pankreasextirpation sind die Veränderungen des geb. Blutzuckers uneinheitlich, Zuckerverabreichung beeinflusst den geb. Blutzucker nur unbedeutend. Totalexstirpation des Pankreas steigert sowohl den geb. wie den freien Blutzucker. Adrenalininjektion verursacht uneinheitliche Veränderungen des geb. Blutzuckers. Eiweiß-Fettdiät beeinflusst den geb. Blutzucker nach Adrenalinverabreichung nur unbedeutend. Nach teilweiser Entfernung der Nebennieren liegt der Nüchternwert des geb. Blutzuckers meist mehr oder weniger über der Norm. Nach teilweiser Nebennierenentfernung erhöht Zuckerverabreichung den geb. Blutzucker recht beträchtlich. Der freie Blutzucker wird unter diesen Bedingungen zunächst erhöht, dann fällt er allmählich auf die Norm zurück. (J. Biochemistry 24. 225—44. Sept. 1936. Nagasaki, Japan, Med. Univ.-Klin. [Orig.: dtsh.]) MAHN.

Henry George Rees, *Der Adrenalingehalt und die physiologische Wirksamkeit suprarenaler Drüsensextrakte.* Die FOLINSche u. die Persulfatmeth. zur Best. von Adrenalin wurden durch Vgl.-Vers. geprüft. Die FOLINSche Meth. gibt eine Kleinig-

keit höhere Resultate als die Persulfatmethode. Weiterhin wurde die Anwendbarkeit beider Methoden bei Ggw. von Ascorbinsäure untersucht. Die physiol. Best. des Adrenalineh. trockener, gefrorener oder frischer suprarenaler Drüsen ergab die gleichen Werte wie die colorimetr. Bestimmung. Die Unters. ergaben keinen Hinweis für die Anwesenheit einer anderen physiolog.-akt. adrenalinähnlichen Substanz in Nebennierenextrakten. (Quart. J. Pharmac. Pharmacol. 9. 659—68. Okt./Dez. 1936. London, Res. Labor. of Oxo Ltd.) MAHN.

Frederick S. Wetherell und **William A. Groat**, *Die Anwendung von Jod bei toxischen Kröpfen*. Vortrag über die Verwendung des Jods bei Kropf. (J. Amer. med. Ass. 108. 547—48. 13/2. 1937. Syracuse, N. Y. Univ., Coll. Med., Dep. Surg. and Clin. Pathol.) MAHN.

Nils Alwall und **Irene Scheff-Pfeifer**, *Über den Synergismus Dinitrophenol-Thyroxin und Methylenblau-Thyroxin am künstlich durchströmten isolierten Hundebein*. Es wurde die Steigerung des Sauerstoffverbrauches künstlich durchströmter Hundebeine durch α -Dinitrophenol u. Methylenblau untersucht. Während direkter Zusatz von Thyroxin zum Durchströmungsblut des isolierten Beines wohl eine Oxydationssteigerung, aber keine Potenzierung der Dinitrophenolwrkg. bewirkt, wird am isolierten Bein schildrüsengefütterter Tiere sowohl die Dinitrophenol- wie auch die Methylenblauwrkg. auf die Verbrennungen potenziert. Der am ganzen Tier gefundene Synergismus zwischen Thyroxin u. Dinitrophenol kommt also unter den entsprechenden Bedingungen auch am isolierten überlebenden Hundebein zustande. (Naunyn-Schmiedebergs Arch. exp. Pathol. Pharmacol. 184. 296—304. 1937. Fünfkirchen [Pécs], Univ., Pharmacol. Inst.) MAHN.

R. P. Patel und **B. Rönmark**, *Die Wirkung von Protamininsulin bei Kaninchen in Beziehung zu ihrer Standardisierung*. An Kaninchen wurde die Wrkg. von Protamininsulin (neutralisiert) u. gewöhnlichem Insulin untersucht. Bei kleinen subcutanen Injektionen (0,5 Einheit/kg) hatten beide Insuline eine so gut wie ident. Wirkung. Danach kann zur Ermittlung der Wrkg.-Stärke des Protamininsulins, wenn Kaninchen als Vers.-Tiere verwendet werden, die allg. Insulinbestimmungsmeth. benutzt werden. (Quart. J. Pharmac. Pharmacol. 9. 679—83. Okt./Dez. 1936. London, Coll. Pharmaceut. Soc., Pharmac. Labor.) MAHN.

I. M. Rabinowitsch, **A. F. Fowler** und **A. C. Corcoran**, *Weitere Beobachtungen über die Anwendung des Protamin-Zinkinsulins beim Diabetes mellitus*. (Vgl. C. 1937. I. 3010.) Protaminzinkinsulin hat bei Zimmertemp. nach 298 Tagen noch seine volle Wirksamkeit. Spritzen u. Nadeln dürfen nicht mit Alkohol sterilisiert werden, da Spuren Alkohol dem Präp. schaden. Man kommt auch in schweren Fällen mit einer Injektion täglich oder noch weniger aus. Protaminzinkinsulin erhöht die Kohlenhydrat-toleranz. (Canad. med. Ass. J. 36. 111—29. Febr. 1937. Montreal, Depart. of Metabolism, Montreal General Hospital.) KANITZ.

Adolf Schweers, *Klinische Untersuchungen zur Behandlung des Diabetes Mellitus mit Depotinsulin „Insugerman“*. Depotinsulin Insugerman beruht auf einer Koppelung von Insulin mit Hypophysenhinterlappensextrakt. Es ermöglicht die täglichen mehrmaligen Injektionen mit gewöhnlichem Insulin durch eine einmalige zu ersetzen. Größte Wrkg. 6—8 Stdn. post injectionem. Zur Erzielung der Depotwrkg. u. Vermeidung von Hypoglykämien stets subcutan injizieren. (Klin. Wschr. 16. 392—96. 13/3. 1937. Lindenburg-Köln, Med. Univ.-Klinik.) H. J. SCHMIDT.

Francis John Worsley Roughton, *Die Thermochemie der Sauerstoffhämoglobinreaktion*. II. Vergleich der direkt an gereinigtem Hämoglobin gemessenen Wärmelötung mit der indirekt nach der van't Hoff-Isochore berechneten. (I. vgl. C. 1936. II. 1369.) Vf. untersucht mit zahlreichen Mitarbeitern den Einfl. der Temp. auf die Dissoziationskurve von Oxyhämoglobin bei $p_H = 6,8$ ($1/15$ -mol. Phosphatpuffer) u. $p_H = 9,5$. Es zeigt sich, daß die Temp. nur die Lage im Koordinatensyst., nicht aber die Gestalt der Dissoziationskurven beeinflußt. Mit Hilfe des so gewonnenen experimentellen Materials wird die Wärmelötung der O_2 -Hämoglobin-Rk. [O_2 gasf. (bei konstantem Vol.) + Hämoglobin \rightleftharpoons Oxyhämoglobin] berechnet unter Benutzung einer einfachen Form der VAN'T-HOFF-Isochore: $Q'_y = [RT_1 T_2 / (T_1 - T_2)] \log_0 C_1 / C_2$, wo Q'_y die Wärmelötung bei der prozentualen Sättigung y , C_1 u. C_2 die O_2 -Konz. in der Gasphase bedeuten, die zur Aufrechterhaltung der prozentualen Sättigung y bei den entsprechenden absol. Temp. T_1 u. T_2 nötig sind. Q'_y ist unabhängig von y u. stimmt innerhalb der Fehlergrenzen mit der direkt calorimetr. bestimmten Rk.-Wärme in beiden untersuchten p_H -Bereichen überein. Vf. schließt theoret. Erörterungen an über die Bedeutung seiner Ergebnisse für die neueren Theorien über den Mechanismus der Reaktion. Sie sprechen

weder für, noch gegen die Annahme eines stufenweisen Rk.-Verlaufs unter Bldg. von Zwischenverbindungen. An einem vollständig durchgerechneten Beispiel wird gezeigt, daß auch bei Annahme von Zwischenrkk. mit stark unterschiedlichen Rk.-Wärmen Q'_y mit Q übereinstimmt u. von y unabhängig sein kann. Die Berechnungen werden nicht nur für die theoret. einfachen Fälle sehr saurer oder sehr alkal. Lsgg. durchgeführt, sondern auch für den komplizierteren Fall der Ggw. eines Puffers (pH-Bereich 6,0—10,0), dessen Ionisationswärme von der des Hämoglobins sehr verschied. ist. (Biochemical J. 30. 2117—33. Nov. 1936. Cambridge, Physiol. Labor.) BANSE.

William J. Turner, *Studien über Porphyrie. I. Beobachtungen am rotbraunen Eichhörnchen, Sciurus niger*. An Hand einer Literaturübersicht zeigt Vf. den gegenwärtigen Stand der Porphyrinforschung auf. — Die Untersg. zeigen, daß nur bei *sciurus niger* eine physiol. Porphyrie beim erwachsenen Tier vorkommt (als einzigen Säugtier). Das von dem roten Knochen isolierte Porphyrin (F. 291⁰) konnte mit Uroporphyrin I identifiziert werden. (J. biol. Chemistry 118. 519—30. April 1937. Wilkesburg, Pennsylvania.) SIEDEL.

L. J. Putschinski und **T. T. Gluchenki**, *Dynamik des Cholesterins im Blute bei Menschen und Tieren*. Die Tageskurve des Cholesterins im Blut bei Kaninchen, Hunden u. Menschen ist beträchtlichen Schwankungen unterworfen. Sie schwankt bei Kaninchen um 50—66%, bei Hunden von 39—115%, u. beim Menschen von 111 bis 115%, wobei sich 2—3 Maxima zeigen, deren Ursache nicht festgestellt werden konnte. (Klin. Med. [russ.: Klinitscheskaja Medicina] 14. 104—07. 1936. Rosstow am Don.) KLEVER.

J. W. Kassatkin und **G. P. Bogdanowa**, *Der Einfluß von ultravioletten Strahlen auf den Blutstoffwechsel und das Blutcholesterin*. Die Unters. zeigte bei Verss. an Menschen, daß die UV-Strahlen eine verstärkte Hämolyse u. Blutregeneration, eine Erhöhung des Cholesteringeh. u. eine gewisse Erhöhung der Lymphocytenzahl hervorrufen. Bei längerer Behandlung verstärkt sich die Hämolyse des Blutes, was für eine Beteiligung des retikulo-endothelialen Syst. spricht. Auch ist die Möglichkeit nicht ausgeschlossen, daß die Erhöhung des Cholesteringeh. im Blut mit einem Einfl. der UV-Strahlen auf die Haut verbunden ist. (Arch. Sci. biol. [russ.: Archiv biologitscheskich Nauk] 40. Nr. 1. 49—63. 1936. Moskau, Inst. f. experim. Med. d. I. Univ.) KLEVER.

A. Fleisch, **I. Sibul** und **M. Kaelin**, *Über das Auftreten von Acetylcholin im Blute*. Bei Tieren, die unter guten Kreislaufbedingungen stehen, enthält das venöse Blut weder Acetylcholin, noch andere Substanzen, die auf Blutgelmuskel kontrahierend wirken, die aus einem Organ im Ruhezustand oder aus Muskulatur im Arbeitszustand herrühren. Im Gegensatz dazu treten im venösen Blut Acetylcholin oder entsprechende andere Substanzen auf, wenn der Blutdruck niedriger liegt u. der Zustand des Kreislaufs schlecht ist. Demnach ist die Ggw. des Acetylcholins im Blut nicht eine physiol. Erscheinung, sondern das Charakteristikum eines patholog. Zustandes des Organismus. (Arch. int. Physiol. 44. 24—34. Dez. 1936. Lausanne, Univ., Inst. Physiol.) MAHN.

Hans von Euler und **Knut M. Brandt**, *Phosphate und Phosphatstoffwechsel in roten Blutzellen*. Bei Best. der Phosphatester in verschied. Blutarten (durch Best. von anorgan. Phosphat nach Hydrolyse über verschied. Zeiten mit n-HCl bei 100° u. Gesamtphosphat) lassen sich für die Blutkörperchen verschied. Tiere charakterist. Zahlen erhalten. Die Hydrolysekurven für verschied. Tierarten: n. u. Albinoratten, n. u. Skorbutmeerschweinchen, Rind, Schaf u. Taube werden bestimmt u. an Hand eingehender Literaturdaten diskutierte. Bei 2-std. Verweilen des Bluthämolysates bei 30° tritt eine Änderung der Phosphatverteilung ein, das anorgan. Phosphat nimmt zugunsten der leicht hydrolysierten Phosphorsäureester (Pyrophosphat) zu. Mg-Zusatz erhöht diese Verlagerung. Auch Adenylsäure u. Cozymase werden als Zusätze geprüft. — In dem Zusammenhang wird auch die Phosphatabspaltung aus der Cozymase untersucht. Über die Einzelheiten der in Kurven zusammengestellten Vers.-Ergebnisse vgl. das Original. (Hoppe-Seyler's Z. physiol. Chem. 240. 215—31. 12/6. 1936. Stockholm.) ALBERS.

S. M. Ryss, *Physiologische Prüfung des Einflusses von Acidophilin und einigen anderen milchsauren Präparaten auf die Sekretion des Magens und des Pankreas*. Acidophilin (Acidophilussauermilch) u. Streptokokkensäuermilch bewirken eine (im Vgl. zu frischer Milch) mäßige Steigerung der Magensaftsekretion während der ersten drei Verdauungsstunden. Lactobacillusmilch nach SULIMO-SSAMOILOW übertrifft die Wrkg. der beiden genannten milchsauren Präpp. in bezug auf die Magensaftsekretion bei weitem, wobei die Stärke der Sekretion in direkter Abhängigkeit zu dem prozen-

tualen Säuregeh. der Prodd. steht. Alle milchsäuren Prodd. steigern auch die sekretor. Tätigkeit der Pankreasdrüse. Milch u. Essigsäure, die in der sauren Milch enthalten sind, wirken deutlich safttreibend, der sekretor. Effekt ist aber bedeutend geringer als derjenige der natürlichen milchsäuren Produkte. (Problems Nutrit. [russ.: Woprossy Pitaniya] 5. No. 3. 25—30. 1936. Leningrad, Inst. für exper. Medizin.) KLEVER.

H. Gardiner-Hill, *Abnormitäten des Wachstums und der Entwicklung. Die klinischen und pathologischen Erscheinungen.* Übersichtsbericht. (Brit. med. J. 1937. I. 1241—48. 19/6. London, St. Thoma's Hosp.) SCHWAIBOLD.

Silvio Markees, *Alimentäre Ketonkörperbildung aus Nahrungsfetten beim Menschen.* Nach intraduodenaler Zufuhr verschiedenartiger Fette tritt beim stoffwechselgesunden Menschen schnell ein oft beträchtlicher Anstieg der Menge der Ketonkörper im Blut ein (mit Ausnahme von Olivenöl), ohne daß sich Ketonurie einstellt. Die resorbierten Fette werden demnach, wenigstens teilweise, in der Leber sofort zu niedrigen Bausteinen abgebaut; die alimentäre Ketogenese ist daher ein n. Vorgang der Fetttverdaunung. (Klin. Wschr. 16. 841—43. 12/6. 1937. Berlin, Univ., II. Med. Klinik d. Charité.) SCHWAIBOLD.

Herbert Hirscher, *Die γ -Strahlenempfindlichkeit des Eiweißes in ihrer Beziehung zur elektiven γ -Strahlenempfindlichkeit einzelner Eiweißbausteine.* Mit Edestin als Nahrungseiweiß im Rahmen einer bestimmt zusammengesetzten Nahrung änderten sich die Harnquotientenlage C/N u. Vakut O/N gegenüber Casein nicht. Bestrahlung des Edestins mit γ -Strahlen bewirkt nur eine geringe Senkung des Harnquotienten. Es wird versucht, das unterschiedliche Verh. verschied. zugesetzter Eiweißarten gegenüber γ -Strahlen zu erklären. (Biochem. Z. 288. 110—15. 1936. Berlin, Univ., Seminarist. Übungen f. patholog. Physiol.) SCHUCHARDT.

W. J. Nijveld, *Eine Ergänzung zur Steenbockdiät 2965.* Das bei der genannten Diät häufig beobachtete mangelhafte Wachstum oder spontane Verenden kann durch Zusatz von Leberextrakt behoben werden. Es handelt sich dabei offenbar nicht um die Wrkg. eines der bekannten Vitamine. (Z. Vitaminforschg. 5. 257—62. Okt. 1936. Wageningen, Labor. f. Tierphysiologie.) SCHWAIBOLD.

Lawrence L. Lachat und **Henry A. Halvorson**, *Die Wirkung von Kohle und der Dauer der Aufbewahrung auf die verkalkenden Eigenschaften von Lebertran, Sardinienöl (Pilchard) und konzentrierten Lebertranen.* (Vgl. C. 1936. II. 4023.) Durch Zusatz von Kohle zur Nahrung wird die verkalkende u. wachstumsfördernde Wrkg. gleichzeitig zugesetzten Lebertrans nicht verändert. Bei Futtermischungen, die außer einem der verschied. Öle auch Kohle enthielten, war selbst nach 12 Monate langer Lagerung keine Verminderung der Wrkg. dieser Öle festzustellen. (Poultry Sci. 16. 147—54. Mai 1937. St. Paul, Dep. Agric.) SCHWAIBOLD.

* **Wilhelm Halden**, *Über fettlösliche Vitamine. I. Wesen und Bedeutung der Vitamine.* Übersichtsbericht. (Fette u. Seifen 44. 62—63. Febr. 1937. Graz, Univ., Med.-chem. Inst.) SCHWAIBOLD.

H. J. Almquist, *Das antihämorrhagische Vitamin.* (Vgl. C. 1936. II. 3560.) Zusammenfassender Bericht über Auffindung, biol., physikal. u. chem. Eigg. sowie Best.-Methoden dieses Vitamins. (Poultry Sci. 16. 166—72. Mai 1937. Berkeley, Univ.) SCHWAIBOLD.

S. N. Matzko, *Tannennadeln als Vitamin-A-Quelle.* (Problems Nutrit. [russ.: Woprossy Pitaniya] 5. Nr. 3. 31—34. 1936. — C. 1936. II. 4138.) KLEVER.

R. Boller und **O. Brunner**, *Über die Ausscheidung von Vitamin A im Harn.* II. Mitt. (I. vgl. C. 1936. II. 2156.) In Unterss. an zahlreichen Fällen wurde festgestellt, daß Vitamin A im Harn regelmäßig nur bei Fällen von gonotox. Ikterus, komplettem Gallengangsverschluß, Nephrosen, chron. Nephritis u. a. gefunden werden konnte, häufig auch bei Lebercirrhosen u. Tumorfällen mit Lebermetastasen und Nierenschädigung. Durch Pyramidon wird die A-Ausscheidung gehemmt. (Klin. Wschr. 16. 861—62. 12/6. 1937. Wien, Univ., I. Med. Klinik.) SCHWAIBOLD.

H. R. Guilbert, **R. F. Miller** und **E. H. Hughes**, *Der Mindestbedarf des Rindes, Schafes und Schweines an Vitamin A und Carotin.* (Vgl. C. 1936. I. 1044.) Als Kennzeichen ausreichender A-Zufuhr wurde die Kontrolle der Nachtblindheit herangezogen, ergänzt durch eine Unterss. von Leberextrakten mit SbCl₃. Es wurde nachgewiesen, daß eine Menge, die eben Nachtblindheit verhindert, als physiol. Mindestmenge anzusehen ist. Die Carotinzufuhr geschah durch Alfalfa oder kryst. Carotin, die A-Zufuhr durch Lebertran. Der Mindestbedarf an Carotin war bei allen diesen Tierarten (wie

bei der Ratte) 25—30 γ täglich je kg Körpergewicht, an Vitamin A 6—8 γ ; das Wachstum war hierbei sehr gut, die A-Speicherung jedoch sehr schwach. (J. Nutrit. 13. 543—64. 10/5. 1937. Davis (Cal.), Univ., Coll. Agric.) SCHWAIBOLD.

Helen M. M. Mackay, Hilda M. Linford, Maurice Mitman und Mary H. Wild, *Der therapeutische Wert der Vitamine A und D bei Masern.* Unterss. an 697 Fällen bei möglichst gleichmäßiger Einteilung in eine Vgl.-Gruppe, eine Gruppe mit D-Zulagen u. eine Gruppe mit Zulagen an A + D. Eine therapeut. Wrkg. der Behandlung hinsichtlich Sterblichkeit u. klin. Erscheinungen konnte nicht festgestellt werden. Dieses negative Ergebnis ist möglicherweise auf die kurze Dauer der Therapie (im Mittel < 20 Tage) u. auf zu spätes Einsetzen derselben (am 4. Tage oder später) zurückzuführen. (Arch. Disease Childhood 11. 127—42. 1936. London, North Eastern Hosp.) SCHWAIBOLD.

Thomas H. Sternberg und Donald M. Pillsbury, *Der Einfluß von A-Avitaminose auf experimentell hervorgerufene Hautinfektionen bei der Ratte.* A-Avitaminose hatte keinen deutlichen Einfl. auf die Widerstandsfähigkeit der Haut gegenüber experimentell herbeigeführter Infektion mit Streptokokken u. Staphylokokken. (Arch. Surgery 35. 247—50. Febr. 1937. Philadelphia, Univ., School Med., Dep. Physiol. Chem.) SCHWAIB.

E. Neige Todhunter, *Ein Vergleich von erhitztem Casein mit extrahiertem Casein in der Grundnahrung für die Bestimmung von Vitamin A.* Genaue Vgl.-Vers. an Ratten mit erhitztem Casein (7 Tage bei 110°) oder extrahiertem Casein (mit A. in der Wärme) als Proteinquelle in der Nahrung ergaben keine Verschiedenheiten der Wachstumswrkg., der Dauer der Verarmungsperiode u. der Überlebenszeit der Vers.-Tiere mit oder ohne Vitamin-A-Zulagen. (J. Nutrit. 13. 469—76. 10/5. 1937. Pullman, Coll. Home Economics.) SCHWAIBOLD.

I. M. Sclare, *Hypoadrenalismus und Pellagra. Die Rolle des Vitaminmangels.* Die eingehende Unters. eines Falles läßt „Pellagra“ als Endzustand von Hypoadrenalismus erscheinen. Viele charakterist. Erscheinungen dieser beiden Krankheiten führen zu der Annahme gemeinsamer ätiolog. Faktoren. (Brit. med. J. 1937. I. 1249—51. 19/6. Glasgow, Stobhill Hosp.) SCHWAIBOLD.

Eunice Kelly und Helen T. Parsons, *Einige quantitative Untersuchungen über Refektion bei der Ratte.* In eingehenden Fütterungsverss. wurde bei Fütterung von Gemischen, die rohe Kartoffelstärke enthielten, die charakterist. Erscheinung der Refektion (spontane Gewichtszunahme) beobachtet. Bei Verwendung von Kartoffelstärke nach Gelatinierung bei Temp., die keine Zerstörung von Vitamin B bewirken, trat keine Refektion auf. Bei roher Kartoffelstärke war die Menge des ausgeschiedenen B in den Faeces etwa 3-mal so groß wie bei Zufuhr verkleisterter Stärke. Das nicht extrahierbare Fett der Stärke ist ohne Einfl. auf die Refektion. Das Auftreten von Refektion ist demnach abhängig von der Menge der unresorbierten, in das Coecum gelangenden Nahrung (B-Synth.). (J. Nutrit. 13. 453—68. 10/5. 1937. Madison, Univ., Dep. Home Economics.) SCHWAIBOLD.

W. D. Salmon und J. G. Goodman, *Die Erleichterung von Vitamin B-Mangel bei der Ratte durch gewisse natürliche Fette und synthetische Ester.* Durch hohe Fettgehh. der Nahrung (B-frei) wird das Wachstum erhöht u. das Auftreten von Beriberi verringert, bes. bei Cocosnuffett. Die Wirksamkeit der Ester einzelner Fettsäuren hängt von der Länge der C-Kette der letzteren ab, wobei die höchste Wirksamkeit bei der Kette mit 8 C-Atomen erreicht wird. Durch Zufuhr der Glycerinester der Capryl- oder Capronsäure wird spast. Beriberi geheilt. Der Nährwert von Fetten oder Estern einzelner Fettsäuren in B-Mangelfuttergemischen war nicht der gleiche wie in ausreichend B enthaltenden Gemischen. Durch Erhöhung der Zufuhr an autoklavierter Hefe kann ebenfalls eine günstige Wrkg. erzielt werden (G-Zufuhr). Die Best. der Refraktion u. des Geh. an Capryl- u. Capronsäure in den Fettanteilen von Gehirn u. Leber der Vers.-Tiere ergab keine Unterschiede gegenüber Tieren mit n. B-Zufuhr. (J. Nutrit. 13. 477—500. 10/5. 1937. Auburn, Alabama Polytechnic Inst.) SCHWAIB.

L. Rosenthaler, *Über zwei Krystallfällungen des Vitamin B₁.* Mit (Tetranitritodiamminokobalti)-kalium (in festem Zustande) werden feine Nadeln u. Stäbe erhalten, mit REINECKES Salz eine vielgestaltige Fällung. Mit Vitamin B₁ in Ampullen (handelsmäßig) gab nur letzteres eine Fällung. Andere Alkaloidfällungsmittel gaben nur amorphe Fällungen. (Z. Vitaminforschg. 5. 276—77. Okt. 1936. Bern.) SCHWAIBOLD.

H. Müller, *Das Brot und die Vitamin-B-Versorgung.* Der Vitamin-B₁-Bedarf des Menschen. Die Verbreitung von B₁ in der Natur. Beim Personal der Anstalt u. bes. bei schwächlichen, infolge Krankheit heruntergekommenen Kindern zeigten Hefe-

zulagen eine auffallend günstige Wrkg. auf den Allgemeinzustand. Die B₁-Anreicherung der Nahrung durch Einführung eines hoch ausgemahlten Brotmehles u. die Bestrebungen in der Westschweiz zur Einführung eines solchen Mehles. Eingehende Wiedergabe der Diskussion. (Schweiz. med. Wschr. 67. 411—15. 8/5. 1937. Gland, La Lignière.)

SCHWAIBOLD.

Barnett Sure und Kathryn S. Buchanan, *Die antithyreogene Wirkung von kristallisiertem Vitamin B₁*. (Vgl. C. 1934. II. 267.) Tägliche Dosen von 30—100 γ kristallisiertem B₁ zeigen bei Ratten eine gute Gegenwrkg. gegenüber der Giftigkeit von Thyroxin bis zu einer täglichen Zufuhr von 0,2 mg. Die stabilen B-Faktoren werden daneben in Form von autoklavierter Bäcker trockenhefe zugeführt. (J. Nutrit. 13. 513—19. Mai 1937. Fayetteville, Univ., Dep. Agric. Chem.)

SCHWAIBOLD.

Barnett Sure und Kathryn S. Buchanan, *Der Einfluß von Hyperthyreoidismus auf die Vitamin-A-Reserven der Albinoratte*. (Vgl. vorst. Ref.) Vff. stellten fest, daß mit einem 50%₀ Trockenmagermilch enthaltenden Gemisch (daneben Agaragar 2, Salzgemisch 4, Ferricitrat 0,2, Butterfett 10, Dextrin 37,8) genügende Mengen der stabilen Faktoren des B-Komplexes zugeführt werden, daß Zulagen von kryst. B stark antithyrogen zu wirken vermögen. Tägliche Zufuhr von 4 Tropfen Lebertran reicht jedoch nicht aus, um den gesteigerten A-Bedarf bei einer täglichen Dosis von 0,2 mg Thyroxin zu decken. (J. Nutrit. 13. 521—24. 10/5. 1937.)

SCHWAIBOLD.

Alfred Schultz, Lawrence Atkin und Charles N. Frey, *Ein Gärungstest für Vitamin B₁*. Zugabe geringer Mengen (1—100 γ) Vitamin B₁ übt einen stark fördernden Einfl. auf die alkoh. Gärung einer Zucker-Salzpuffermischung durch gewöhnliche Bäckerhefe aus. Die erzielbaren Wrkgg. sind gut vergleichbar mit den im Tiervers. erhaltenen Ergebnissen. Synthet. Vitamin B₁ (Betabion) verhält sich völlig gleichartig. (J. Amer. chem. Soc. 59. 948—49. Mai 1937.)

VETTER.

B. C. P. Jansen, *Wertbestimmung des Völkerbund-Standardpräparats für Vitamin B₁*. Nach der Wachstumsmeth. bei Ratten (B₁-freie Nahrung: geschälter Reis, gewaschen u. gepulvert 90, „aschefreies“ Casein 3, Salzgemisch 3, Lebertran 1, Hefe, 5 Stdn. bei 120° im Autoklav, 10) wurde festgestellt, daß 1 g des Standardpräp. etwa 0,3 mg Aneurin-HCl enthält. (Z. Vitaminforschg. 5. 254—56. Okt. 1936. Amsterdam, Univ., Labor. physiol. Chem.)

SCHWAIBOLD.

Svend Petri, *Experimentelle Untersuchungen über den nach Ventrikel-Duodenumresektion beobachteten Pellagrazustand (bei Hunden)*. VI. *Über die Beeinflussbarkeit des Pellagrazustandes durch perorale Vitamineingabe*. Bei derart behandelten Tieren wird durch Zufuhr von B₂ per os keine Änderung in den klin. Symptomen u. dem klin. Verlauf der Pellagraveränderungen herbeigeführt; auch der Charakter der patholog.-anatom. Veränderungen bleibt der gleiche (Identität mit der gegen B₂-Therapie refraktären, tödlich verlaufenden Pellagraform beim Menschen). (Acta Pathol. Microbiol. scand. 14. 240—52. 1937. Kopenhagen, Kommune-Hosp.)

SCHWAIBOLD.

Rudolf Müller, *Beobachtungen über den Lactoflavinegehalt der Frauenmilch und seine Beeinflussung durch die Ernährung*. (Vgl. KAYSER, C. 1937. I. 2396.) Eingehende Verss. ergaben, daß der nach Lebergenuß in der Frauenmilch erscheinende, gelb fluoreszierende Stoff nach seinen Eigw. u. seinem Verh. mit Lactoflavin ident. ist. Auf Grund der Art der Fluorescenz erscheinen etwa 25%₀ des zugeführten Lactoflavins in der Milch wieder. Die Mindestmenge an Lactoflavin, deren Aufnahme zur Hervorrufung eines erkennbaren Fluorescenzumschlages der Milch nach Gelb notwendig ist, liegt bei etwa 0,75 mg; diese Menge wird gewöhnlich nur durch Verzehr von Leber u. Niere erreicht. Blutsrum u. Harn der Kuh zeigen keine Lactoflavinfluorescenz; die Erklärungsmöglichkeiten für diese Tatsache werden besprochen. (Klin. Wschr. 16. 807—10. 5/6. 1937. Erfurt, Landesfrauenklinik.)

SCHWAIBOLD.

F. Verzár und L. Laszt, *Die Rolle von Lactoflavin und Flavinphosphorsäure bei Nebennierenrindenausfall, sowie Jodessigsäurevergiftung*. (Vgl. C. 1936. II. 648.) Durch Zufuhr von Hefekonzentraten, die Flavinphosphorsäure enthalten, können Ratten nach Entfernung der Nebennieren am Leben erhalten werden (Vers.-Dauer > 2 Monate). Lactoflavin wirkt auch in 100-mal größeren Dosen nicht in diesem Sinne. Durch Lactoflavinphosphorsäure wird auch das Wachstum von mit Jodessigsäure chron. vergifteten Tieren wiederhergestellt, während durch 200 γ Lactoflavin täglich keine derartige Wrkg. erfolgt; an solchen chron. vergifteten Tieren kann Wachstum durch Refektion aufreten (Koprophagie; Bldg. von Lactoflavinphosphorsäure durch Darmbakterien, bes. bei starker Lactoflavinzufuhr). (Z. Vitaminforschg. 5. 265—76. Okt. 1936. Basel, Univ., Physiol. Inst.)

SCHWAIBOLD.

Charles A. Cook, Miriam F. Clarke und Amos E. Light, Biologische Bestimmungsmethoden für Flavin und Dermatitisfaktor(en). (Vgl. C. 1936. II. 2036.) Zur Flavinbest. werden junge Ratten (16 Tage) mit Muttertieren mit einem geeigneten Gemisch (Saccharose 56, Casein 35, Crisco 5, Salzgemisch 4, Lebertrankonzentrat) gefüttert (Entwöhnung der Jungtiere mit 21 Tagen); ein Reiskeleieextrakt (90 mg täglich) lieferte B_1 u. den G-Komplex; je 6 Tiere erhielten abgestufte Dosen der zu untersuchenden Substanz, die positiven Kontrolltiere 15 γ Flavin täglich. Die Heilmeth. nach dem gleichen Prinzip ist genauer bei kleineren Flavinnmengen, aber sie benötigt mehr Zeit. Zur Best. des Faktors (Faktoren) anderer Art als Flavin im G-Komplex wird in gleicher Weise verfahren, jedoch statt Reiskeleiekonzentrat 15 γ Flavin u. 6 Einheiten B_1 täglich zugeführt. (Science [New York] [N. S.] 85. 503—04. 21/5. 1937. Tuckahoe, N. Y., Burroughs Wellcome and Co.) SCHWAIBOLD.

Harold Levine und Roe E. Remington, Der Vitamin G-Gehalt einiger Lebensmittel. Mit den G-freien Futtergemischen nach BOURQUIN-SHERMAN u. nach MUNSSELL (vgl. C. 1932. I. 93. 412) wurde in Verss. an Ratten festgestellt, daß Baumwollsamemehl, Sojabohnen, Trockenmilch u. Trockenhefe gute G-Quellen darstellen u. jeweils 2,9, 2,4—3,2, 5,3 u. 20,0—21,0 BOURQUIN-SHERMAN-Einheiten Flavin in 1 g enthalten. Milch aus Gegenden mit Pellagravork. enthielt nicht weniger Flavin als solche aus anderen Gebieten. Durch 50%ig. A. wird aus Baumwollsamemehl nur etwa die Hälfte des Flavingeh. extrahiert, die andere Hälfte bleibt im Rückstand. Der trockene Extrakt enthält etwa 10 Einheiten in 1 g. Der Flavingeh. in Sojabohnen u. Baumwollsamemehl war gegen Erhitzen bei 7 at während 30 Min. beständig. Bei entsprechender Auswertung ergaben die beiden Methoden übereinstimmende Werte. (J. Nutrit. 13. 525—42. 10/5. 1937. Charleston, Med. Coll., Dep. Nutrit.) SCHWAIBOLD.

Hans von Euler, Maj Malmberg, Fritz Schlenk und Wilh. Gleim, Vitaminstudien. I. Die Wrkg. des B_1 -Vitamins steht offenbar mit den Wirkungen des B_1 -Vitamins in enger Beziehung. Die im B_1 -avitaminot. Gehirn beobachtete Verknüpfung von B_1 -Gabe u. Brenztraubensäurespaltung lassen das Vitamin B_1 als Co-carboxylase ansehen. — Die Frage der Identität von Vitamin B_6 mit dem Ergänzungsfaktor Y bzw. einem Ergänzungsfaktor B_6 aus Hefekochsaft wird diskutiert, für den Faktor B_6 werden Reinigungsgänge angegeben. (Ark. Kem. Mineral. Geol. Ser. B 12. Nr. 33. 1—8. 1937.) ALBERS.

Hans von Euler, Maj Malmberg und Wilhelm Gleim, Vitaminstudien. II. (I. vgl. vorst. Ref.) Der in der Hefe vorkommende wasserlös. Ergänzungsfaktor B_6 (vgl. vorst. Ref.) wird in seiner Beziehung zum Faktor Y untersucht durch Verss. über die Thermostabilität in Übereinstimmung mit dem Verh. des Faktors Y (CHICK, COPPING u. EDGAR, C. 1935. I. 3303) zeigt sich, daß der Faktor B_6 sowohl in alkal. ($pH = 9$) als auch in saurer Lsg. ($pH = 2$) eine sehr große Stabilität besitzt. Der Faktor B_6 wird durch Bleiacetat, durch Quecksilberacetat u. durch Silbernitrat gefällt, er kann aus den Salzen durch H_2S regeneriert werden. (Ark. Kem. Mineral. Geol. Ser. B 12. Nr. 34. 1—7. 1937.) ALBERS.

N. S. Jarussowa und M. Michailina, In Bratfett (Margarine) gebratene Kartoffeln als Vitamin C-Quelle. (Vgl. C. 1937. I. 3508.) 15 g in gewöhnlicher Weise gebratene Kartoffeln enthalten keine volle minimale prophylakt. Dosis des Vitamin C, wie Verss. an Meerschweinchen zeigten. Dieselbe Menge in Bratfett gebratene Kartoffeln (Pomme-Frites) enthalten dagegen mehr als die minimale, prophylakt. Dosis. Während des Lagerens innerhalb drei Monate wurden keine merklichen Änderungen in der Red.-Fähigkeit nach dem TILLMANNschen Verf. gefunden. (Problems Nutrit. [russ.: Woprossy Pitaniija] 5. No. 3. 38—40. 1936. Moskau, Inst. für exper. Ernähr.) KLEVER.

N. S. Jarussowa und A. A. Ssweljew, Die antiskorbutische Wirksamkeit von auf verschiedene Weise gekochtem weißen Kohl. (Vgl. C. 1937. I. 3508.) Es wurde die antiskorbut. Wirksamkeit von Weißkohl nach 1-std. Kochen auf zwei verschied. Arten (direkt in sd. W. gebracht u. mit kaltem W. aufgesetzt) durch Verss. an Meerschweinchen bestimmt. Es ergab sich dabei kein Unterschied in der Aktivität des Kohls bei beiden Kocharten. Die Best. des Vitamins nach der TILLMANNschen Rk. ergab die gleichen Resultate. Die antiskorbut. Wirksamkeit nimmt während des Lagerens von April bis Juni um etwa 30% ab. (Problems Nutrit. [russ.: Woprossy Pitaniija] 5. No. 3. 35—37. 1936. Moskau, Inst. für öffentl. Ernähr.) KLEVER.

N. S. Jarussowa, Die Brennessel als antiskorbutische Vitaminquelle. Verss. mit Meerschweinchen zeigten, daß die minimale prophylakt. Dosis eines Extraktes aus den Blättern von Brennesseln, die durch 10-minütliches Kochen in mit Salzsäure ange-

säuertem W. erhalten wurde, unterhalb 5,4 g liegt. (Problems Nutrit. [russ.: Woprossy Pitaniija] 5. No. 3. 80. 1936. Moskau, Zentralinst. für Ernährung.) KLEVER.

B. I. Janowskaja, *Drageebonbons mit angereicherterem antiskorbutischem Konzentrat aus dem Saft schwarzer Johannisbeeren.* (Vgl. C. 1935. II. 77.) Drageebonbons mit angereicherterem antiskorbut. Konzentrat stellen ein bequemes, prakt. brauchbares antiskorbut. Präparat dar, das sich durch gute Haltbarkeit des C-Vitamins auszeichnet. Die Wirksamkeit der Bonbons war nur aus dem Grunde etwas niedrig, weil im vorliegenden Fall ein relativ schwach akt. Konzentrat zur Füllung verwendet wurde. Bei der Anwendung hochakt. Konzentrate dürfte die für den Menschen erforderliche tägliche Dosis der Bonbons jedenfalls ziemlich klein sein. (Problems Nutrit. [russ.: Woprossy Pitaniija] 5. No. 3. 41—44. 1936. Moskau, Inst. für Ernähr.) KLEVER.

E. Tonutti, *Histochemische Vitamin C-Untersuchungen.* (Vgl. C. 1937. I. 1179.) Kennzeichnung des Umsatzes u. der Aufgaben des Vitamin C in der Zelle. Der C-Geh. der Zelle richtet sich nach der augenblicklichen Arbeitsleistung u. steigt mit dieser an wie der Sauerstoffbedarf. Echte Speicherung scheint nur in mesenchymalen Anteilen innersekretor. Organe stattzufinden (Nebenniere, Hodenzwischenzellen u. Decidua-zellen). (Klin. Wschr. 16. 861. 12/6. 1937. Breslau, Univ., Anatom. Inst.) SCHWAIB.

Gustav F. Göthlin, Erik Frisell und Nils Rundqvist, *Experimentelle Bestimmungen des unentbehrlichen Bedarfes an Vitamin C (Ascorbinsäure) beim körperlich gesunden Erwachsenen.* (Vgl. C. 1932. II. 2989.) Unterss. an 4 Erwachsenen mit Schizophrenie, die aber im übrigen gesund waren, mit einer Nahrung, die täglich nur 2 mg Ascorbinsäure enthielt. Alle 3 Wochen erfolgte eine steigende Zulage an Ascorbinsäure, u. zwar beginnend mit 1,3/100 mg je kg Körpergewicht bis 40/100 mg. Fortlaufend erfolgten Messungen der Widerstandsfähigkeit der Capillaren (Messung an beiden Armen gleichzeitig). Bis zu einer Dosis von 15/100 mg nahm der Index des Widerstandes zu, dann begann er zu sinken u. erreichte bei Dosen von 0,35—0,45 mg n. Werte. Der Mindestbedarf eines Erwachsenen an Vitamin C bewegt sich demnach bei einem Körpergewicht von 50—90 kg zwischen etwa 20 u. 40 mg täglich. Für die Best. rascher Änderungen des Ascorbinsäuregeh. z. B. im Blute ist diese Meth. nicht geeignet, da sich der Index des Capillarwiderstandes nur allmählich einstellt. (Acta med. scand. 92. 1—38. 1937. Upsala, Univ., Physiol. Inst.) SCHWAIBOLD.

M. F. Mereshinski, *Der Einfluß der C-Avitaminose auf Oxydations-Reduktionsprozesse (untersucht nach der Thunberg'schen Methode) in der Muskulatur nach ermüdender Arbeit und nach Training.* An Meerschweinchen mit experimenteller C-Avitaminose wurde durch Ermittlung der Entfärbungszeit (I) von 200 γ Methylenblau in Phosphatpuffer (pH ca. 7) nach Zusatz von 200 mg Muskelgewebe der Einfl. von Arbeit u. Training auf Oxydore.-Vorgänge untersucht. Die Avitaminose an sich führt schon zu einer Verlängerung von I, ebenso die ermüdende Arbeit; beide zusammen erhöhen I noch mehr. Die durch Training bei n. Tieren hervorgerufen Verringerung von I hat bei skorbut. Tieren ein kleineres Ausmaß. Der Mangel an Vitamin C setzt daher die an enzymat. Oxydore.-Vorgängen gemessene Leistungsfähigkeit der Muskulatur herab. (Ukrain. biochem. J. [ukrain.: Ukrainski biochemitschni Shurnal] 9. 1017—34. 1936.) BERSIN.

Theodore Cornbleet, *Vitamin C und Pigment.* Es wurde festgestellt, daß bei Erschöpfung der Nebennieren u. des übrigen Körpers an Vitamin C die Pigmente der Haut zunehmen. Der Pigmentüberschuß bei ADDISON'Scher Krankheit u. Skorbut verschwindet bei C-Therapie. Vitamin C wird offenbar in der Haut vom Pigment gebunden; bei Fehlen des letzteren finden sich keine merklichen Mengen C. Die Ggw. von Cu beschleunigt das Dunkeln der Haut durch UV u. die Dopafällung, so daß bei seiner Ggw. in der Haut durch Bestrahlung eine rasche Prüfung auf C-Mangel möglich ist. Vitamin C, Tyrosin u. Dopa (l-Dioxyphenylalanin) absorbieren selektiv die erythem-erzeugenden UV-Strahlen. (Arch. Dermatol. Syphilology 35. 471—79. März 1937. Chicago, Univ., Coll. Med., Dep. Dermatol.) SCHWAIBOLD.

G. Gaetgens und E. Werner, *Zur Frage des Vitamin C-Defizits in der Gravidität und während der Lactation.* Ausführliche Beschreibung dieser Unterss. in der C. 1937. I. 3821 referierten Arbeit. Eine Erhöhung des durch die Gravidität bedingten Vitamin C-Defizits durch die Lactation u. die damit verbundene C-Abgabe in der Muttermilch findet nicht statt. (Klin. Wschr. 16. 843—44. 12/6. 1937. Freiburg, Univ., Frauenklinik.) SCHWAIBOLD.

S. Thaddea, *C-Vitamin und Infektabwehr.* Kurze Kennzeichnung der günstigen Wirkungen der C-Therapie bei experimenteller Diphtherieintoxikation u. Tuberkulose

beim Meerschweinchen u. Pneumokokkeninfektion bei der weißen Maus (Resistenzsteigerung). Nachw. des erhöhten C-Bedarfs bei mit Fieber verbundenen Erkrankungen u. der Notwendigkeit einer entsprechenden C-Therapie. (Klin. Wschr. 16. 856—58. 12/6. 1937. Berlin, Univ., II. Med. Klinik d. Charité.) SCHWAIBOLD.

Frank E. Cormia, *Experimentelle Arspnenamindermatitis: Der Einfluß von Vitamin C bei der Erzeugung von Arspnenaminempfindlichkeit*. Wechselnder C-Geh. in der Nahrung, zwischen 0,025 u. 0,2 mg Ascorbinsäure täglich, hatten wenig Einfl. auf die Empfindlichkeit (Meerschweinchen). Bei C-Armut der Nahrung waren die Erscheinungen jedoch heftiger bzw. konnten diese überhaupt erst ausgelöst werden. Hohe C-Dosen wirkten vielfach prophylaktisch. Ergen. C-Therapie bzw. Prophylaxis erscheint demnach bei Patienten nach u. vor Arspnenaminbehandlung geboten. (Canad. med. Ass. J. 36. 392—96. April 1937. Montreal, Royal Victoria Hosp.) SCHWAIBOLD.

E. C. H. J. Noyens, *Eine Methode zur quantitativen Bestimmung kleiner Mengen Vitamin C*. (Vgl. HINSBERG u. AMMON, C. 1937. I. 3171.) Vf. stellte fest, daß das Osazon der Dehydroascorbinsäure aus alkoh. Lsg. mit Rotfärbung von Bleicherde adsorbiert wird u. daß so noch 10 % des Osazons nachgewiesen werden können. Tomatensaftfiltrat (150 ccm) wird mit 60 ccm 7^o/_{ig}. HCl u. so viel Jodlsg. versetzt, bis die Fl. mit Stärke rotblau gefärbt wird; nach Zugabe von 0,6 g 2,4-Dinitrophenylhydrazin, in 40 ccm 7^o/_{ig}. HCl gelöst, wird 4 Tage bei 37° aufbewahrt. Der Osazon-Nd. wird abfiltriert u. mit verd. HCl u. W. gewaschen, bis das Filtrat farblos ist. Nach Auffüllung des Filtrats auf 250 ccm (A.) werden 100 ccm über Al₂O₃ „gesäult“, nach Entw. mit 250 ccm acetonhaltigem A. wird der oberste, gelbbraune Teil des Al₂O₃ getrocknet, mit starkem, angesäuertem A. extrahiert u. die Lsg. durch Bleicherde filtriert. So konnte auch in Citronensaft u. Kartoffeln Ascorbinsäure nachgewiesen werden. (Acta brevia neerland. Physiol., Pharmacol., Microbiol. 7. 79—81. 26/4. 1937. Eindhoven, R. K. Krankenhaus.) SCHWAIBOLD.

Richard Gubner, *Die der Rachitis zugrunde liegenden Stoffwechselveränderungen. Eine auswertende Übersicht*. (New England J. Med. 216. 879—87. 20/5. 1937. Brooklyn, Kings County Hosp.) SCHWAIBOLD.

I. A. Sabri und M. M. Fikri, *Eine weitere Untersuchung über den antirachitischen Faktor in der menschlichen Milch*. Die Milch von 200 Frauen wurde in der Weise untersucht, daß das Milchfett nach UV-Strahlung im Rattenvers. geprüft wurde zur Feststellung des Geh. an Provitamin u. Vitamin D. Dieser Geh. war bei allen Frauen, deren Kinder rachit. waren, deutlich geringer als bei Frauen mit n. Kindern, wobei der Geh. an Fett nicht verschieden war. Die starke Verbreitung von Rachitis in Ägypten hängt danach in erster Linie mit einer zu geringen Zufuhr des D-Faktors mit der Milch zusammen. (Arch. Disease Childhood 10. 377—80. 1935. Cairo, Fac. Med., Paed. Dep.) SCHWAIBOLD.

P. Schoorl, *Vitamin-E-Untersuchungen*. Es wurde weiterhin bestätigt, daß mit der von Vf. angegebenen Vers.-Nahrung (Kartoffelstärke 100, Casein 60, Dextrin 130, Salzgemisch 15, Brauerhefe 20, Lebertran 2, Butterfett 13) bei Ratten vollständige Sterilität ohne eine einmalige Fortpflanzung erzielt wird. Mit diesem Verf. wurde bei dem techn. E-Konzentrat Vibeta sowie bei dem Fruchtsirup, wie er für Bienenköniginnen verwendet wird, keine E-Wrkg. festgestellt. Der Mindestbedarf der Ratte wurde zu 0,2 ccm Weizenkeimöl bestimmt, bei trächtigen Tieren zu 0,5 ccm. (Z. Vitaminforschg. 5. 246—53. Okt. 1936. Wageningen, Labor. Animal Physiol.) SCHWAIBOLD.

Luigi Schioppa, *Experimentelle Untersuchungen über Vitamin E. V. Der eutrophische und Fortpflanzungswert des Weizenkeimöles im Vergleich mit anderen pflanzlichen Ölen*. (IV. vgl. C. 1936. I. 4931.) Keines der untersuchten Öle, darunter ein handelsmäßiges Vitamin-E-Öl, erreichte die E-Wrkg. von Weizenkeimöl. (Z. Vitaminforschg. 5. 241—46. Okt. 1936. Pavia, Univ., Istituto di igiene.) SCHWAIBOLD.

A. Scheunert und R. Petzold, *Untersuchungen über Beziehungen der Hundetaupe zu Vitaminmängeln*. Bei 2 trächtigen Hündinnen, die während der letzten Tage unter Zugabe von bestrahlter Trockenhefe gefüttert waren, gelangt nicht eine Infizierung mit Staube, aber auch nicht durch monatelange Vorfütterung junger Hunde unter Zugabe von bestrahlter Trockenhefe Immunität gegen Staubeinfektion. Auch wurde der Krankheitsverlauf staupenkranker Tiere durch Fütterung mit hochwertiger Kost mit reichlich bestrahlter Hefe nicht günstig beeinflusst. Selbst massive Dosen von reinem Vitamin B₁ führten nicht zu Besserung oder Heilung. Ebenso haben Lebertran-gaben auf den Verlauf der Erkrankung, auf die Entstehung, das Auftreten von Conjunctivitis, Rhinitis sowie Corneatrübung keinen Einfluß. (Biedermanns Zbl. Agrik-

Chem. ration. Landwirtschaftsbetr. Abt. B. Tierernährg. 9. 147—52. 1937. Leipzig, Univ.) GROSZFELD.

Raymond Jacquot, *Bildung des Pelzes und des Federkleides. Mechanismus und Stoffwechsel. Mechanismus der Pelz- u. Federkleiderzeugung im Tierorganismus, chem. Zus. von Pelz u. Federn, Unterschiede im Geh. verschied. Keratine an Eiweißbausteinen. Physiologie der Mauser, günstiger Einfl. von Proteinfütterung darauf.* (Bull. Soc. sci. Hyg. aliment. ration. Homme 25. 78—89. 1937.) GROSZFELD.

Muriel E. Bell, *Einige physiologische Ausblicke über Kobalt.* Schriftumsbericht über die Zusammenhänge zwischen Co u. anäm. Erkrankungen u. Erkrankungen der inneren Organe. (New Zealand J. Sci. Technol. 18. 716—19. Febr. 1937. Dunedin.) GR.

H. O. Askew und J. K. Dixon, *Kobaltgehalt tierischer Organe aus Südisland (Neuseeland). Tränkversuche.* Die in den einzelnen Organen bei zahlreichen Unters. festgestellten Co-Gehh. sind in vielen Tabellen mitgeteilt. Es zeigte sich, daß Co-Speicherungen vor allem in Leber u. Pankreas stattfinden. Es wurde auch festgestellt, daß das säugende Tier Co mit der Muttermilch aufnimmt. (New Zealand J. Sci. Technol. 18. 707—16. Febr. 1937. Nelson.) GRIMME.

Anton Kern und Emil Stransky, *Stoffwechselwirkungen des Karlsbader Mineralwassers.* II. Mitt. (I. vgl. C. 1937. I. 2629.) Die Wirksamkeit der Lebersulfatase wird bei Kaninchen durch das Mineralwasser (4 Wochen) gesteigert u. die Bldg. von Glykogen in der Leber von Kaninchen, Meerschweinchen u. Ratte gefördert, bei letzterer nur unter bes. Vers.-Bedingungen. Die Hemmung der Glykogenbldg. bei der Ratte durch proteinreiche Nahrung wird durch Zufuhr des Mineralwassers (8 Wochen) behoben. Die Blutamylase u. die Serumlipase wird etwas gefördert. Im Mittelpunkt der Mineralwasserwrkg. steht demnach die Steigerung der Leberfunktion. (Naunyn-Schmiedebergs Arch. exp. Pathol. Pharmacol. 185. 403—10. 1937. Karlsbad, Alg. Krankenhaus.) SCHWAIBOLD.

Margaret M. Murray, *Der Transport von Fluor durch die Mutter.* Bei trächtigen Ratten, deren Futter während der Trächtigkeit 0,05% Fluor enthielt, besaßen die neugeborenen Jungen einen um 0,0004% erhöhten Fluorgehalt. Die Knochen von jungen Ratten enthielten 0,021% Fluor, wenn dem Futter der Muttertiere 0,05% Fluor zugesetzt wurden. Bei den Kontrolltieren lag der Fluorgeh. der Knochen bei 0,0007%. (J. Physiology 87. 388—93. 1936. London, Bedford Coll., Dep. Physiol.) MAHN.

Rudolf Schoenemann, *Die Verwertung von Kohlenhydraten durch den Fleischfresser.* Beschreibung der Vers.-Methodik zur Durchführung von Respirationsvers. an Hunden, sowie der übrigen Vers.-Anordnung, der Best. der gasförmigen Stoffwechselprodd. u. der Unters. von Kot, Harn u. Zulagen. Die Ergebnisse zeigen, daß auch beim Fleischfresser Glucose, Fructose, Rohrzucker u. Maltose ein geringeres Fettbldg.-Vermögen besitzen als Stärke. Da dieser Unterschied bei dieser Tierart nicht durch Gärungserreger im Magen-Darmkanal verursacht sein kann, so muß er auf die Reizwrkg. zurückgeführt werden, die die reinen Zucker ausüben. Das Ansatzvermögen war bei den verschied. konfigurierten Zuckern gleichartig. (Landwirtsch. Versuchsstat. 128. 1—88. 1937. Leipzig-Möckern, Landw. Vers.-Anstalt.) SCHWAIBOLD.

Helen S. Mitchell, Oreana A. Merriam und Gladys M. Cook, *Die Beziehung von zugeführtem Kohlenhydrat zu der Art und Menge von Blut- und Harnzucker und dem Auftreten von Katarakt bei Ratten.* (Vgl. C. 1935. I. 2036.) Die verwendeten Futtergemische enthielten 62 u. 70% Lactose, 25 u. 35% Galaktose, 35% Fructose, 35% Xylose u. 70% Stärke. Bei Galaktose waren die Werte des Gesamtblutzuckers höher als bei Lactose, aber auch bei allen katarakterzeugenden Gemischen höher als n.; diese Schwankungen waren vorwiegend durch den nicht vergärbaren Anteil des Blutzuckers bedingt. Ein Gemisch mit Fructose + Stärke bewirkte weder Hyperglykämie noch Augenveränderungen, Xylose + Stärke nur geringe Veränderungen. Der Geh. an Galaktose im Blut u. Kataraktentw. bei 25% Galaktose in der Nahrung konnte durch Insulinprotamin nicht vermindert werden. Galaktose ist demnach die Ursache für hohe Blut- u. Harnzuckerwerte bei Lactose- u. Galaktosegemischen u. der hauptsächlich ätiolog. Faktor für derartigen Katarakt. (J. Nutrit. 13. 501—11. 10/5. 1937. Amherst, Mass. State Coll.) SCHWAIBOLD.

S. E. Epélbaum und Molly Mischkiss, *Der Einfluß einer hohen Temperatur des äußeren Milieus auf den Stickstoffstoffwechsel im Gehirn.* Bei Kaninchen, die 3 Stdn. einer Temp. von 40° bei einer absol. Feuchtigkeit von 29 mm, unterworfen waren, wurde nur ein geringfügiger Eiweißabbau im Gehirn gefunden. (Ukrain. biochem. J. [ukrain.: Ukrainski biochemitschni Shurnal] 9. 1055—67. 1936.) BERSIN.

S. W. Fomin und P. M. Gutnitzkaja, *Zum Studium des Kohlenhydratumsatzes im Nervengewebe. I. Mitt. Autolytische Bildung von Acetaldehyd durch das Hirngewebe aus Monosacchariden.* In autolyt. Ansätzen aus Hundehirn konnte nach Zusatz von *Glucose* u. *Fructose* die Bldg. von *Acetaldehyd* nachgewiesen werden. *Galaktose* ruft nur eine unbedeutende *Acetaldehydbldg.* hervor, während *Mannose* von den Hirnfermenten nicht gespalten wird. (Ukrain. biochem. J. [ukrain.: Ukrainski biochemitschni Shurnal] 9. 1069—84. 1936.)

BERSIN.

Alexander Palladin und Lydia Palladin, *Der Einfluß saurer und basischer Diät auf den Gehalt an Milchsäure und die synthetische Leistungsfähigkeit der Muskeln bei der Arbeit und beim Training.* Verss. an Kaninchen, denen zur Grundkost entweder ein Gemisch von H_2SO_4 , H_3PO_4 u. HCl oder ein solches aus K_2CO_3 , Na_2CO_3 , $CaCO_3$ u. $MgCO_3$ zugesetzt worden war, zeigten, daß bei ermüdender Arbeit gleichmäßiger Intensität die „alkal.“ Diät zu einem stärkeren Anstieg des *Milchsäuregeh.* der Muskulatur führt als die „saure“. Die „saure“ Kost in Verb. mit ermüdender Arbeit stört die synthet. Leistungsfähigkeit der Muskulatur (gemessen an der Bldg. von *Phosphorsäureestern*) viel weniger als die „alkalische“. Schließlich ist der günstige Einfl. des Trainings auf die synthet. Leistungsfähigkeit bei „saurer“ Kost größer als bei „alkalischer“. Es wird auf die Möglichkeit hingewiesen, durch geeignete Kost den infolge Arbeit oder Training veränderten Muskelstoffwechsel zu beeinflussen. (Ukrain. biochem. J. [ukrain.: Ukrainski biochemitschni Shurnal] 9. 969—87. 1936.)

BERSIN.

M. F. Huley (Guly) und M. A. Kolomeitschenko, *Der Einfluß saurer und alkalischer Diät auf das Kathepsin tierischer Organe.* (Vgl. vorst. Ref.) Der *Kathepsin*geh. von Glycerinextrakten aus Leber u. Niere von Kaninchen, die mindestens 1 Monat auf „saurer“ bzw. „alkal.“ Diät im Sommer u. im Winter gehalten worden waren, unterscheidet sich nicht wesentlich von demjenigen n. gefütterter Tiere. Es besteht daher keine Parallelität zwischen der Intensität der Oxydore.-Prozesse u. dem Geh. an *Kathepsin*. Der Aktivierungsgrad des *Kathepsins* nach Einw. von H_2S scheint abhängig zu sein von der Art der mineral. Bestandteile des Futters u. von der Jahreszeit (größere Aktivitätssteigerung im Winter als im Frühjahr). (Ukrain. biochem. J. [ukrain.: Ukrainski biochemitschni Shurnal] 9. 1085—98. 1936.)

BERSIN.

Antonin Gosset und Léon Binet, *Das Ansteigen des Glutathiongehaltes der Leber nach Behandlung mit schwefelhaltigen Substanzen.* Klin. Beobachtungen bei der Behandlung leberkranker Patienten mit $Na_2S_2O_3$ u. *Thiosinamin* (I). Nach intraperitonealer oder intravenöser Injektion von 0,15—1 g I steigt bei Kaninchen der Geh. an *Glutathion* sowohl in der Leber als auch im Blut u. in der Niere. (C. R. hebd. Séances Acad. Sci. 204. 206—08. 25/1. 1937.)

BERSIN.

Elliott P. Joslin, *The treatment of diabetes mellitus.* 6th ed. rev. London: Kimpton. 1937. (707 S.) 8^o. 32 s.

Samuel A. Loewenberg, *Clinical endocrinology.* Philadelphia: F. A. Davis. 1937. (853 S.) 8.00.

August Anthony Werner, *Endocrinology; clinical application and treatment.* Philadelphia: Lea & Febiger. 1937. (672 S.) 8^o. 8.50.

R. D. Lawrence, *The diabetic life; its control by diet and insulin.* 10th ed. London: Churchill. 1937. (256 S.) 8 s. 6 d.

P. Sainton, H. Simonnet et L. Brouha, *Endocrinologie clinique, thérapeutique et expérimentale.* Paris: Masson et Cie. 1937. (832 S.) 130 fr.

E₃. Pharmakologie. Therapie. Toxikologie. Hygiene.

Camille Chatagnon, *Die Ausscheidung von Brom nach Aufnahme von Natriumbromid durch den Harn.* (Vgl. C. 1937. I. 3823.) Vf. untersuchte bei einer älteren Frau mit n. Nierenfunktion u. unter Aufrechterhalten des n. alimentären Chloridgeh. die Ausscheidung von *Bromid* nach einmaliger Gabe von kleinen $NaBr$ -Dosen u. nach wiederholter Verabreichung therapeut. Mengen. Die Ergebnisse zeigten, daß das *Bromid* teilweise zurückgehalten wird u. erst nach u. nach zur Ausscheidung kommt. (C. R. hebd. Séances Acad. Sci. 204. 72—74. 4/1. 1937.)

MAHN.

Frank L. Meleney und Balbina Johnson, *Die prophylaktische und aktive Behandlung chirurgischer Infektionen mit Zinkperoxyd.* Es wird die prophylakt. u. akt. Behandlung von chirurg. Infektionen mit Zn -*Peroxyd* besprochen. Die Unterss. zeigten, daß nicht alle Präpp. des Handels wirksam sind. Die Brauchbarkeit der Präpp. hängt von ihrer Fähigkeit ab, in wss. oder anderer Suspension Sauerstoff abzugeben, u. weiterhin davon, mit dest. W. eine Suspension zu geben, die sich jeder Stelle auflegen läßt. Die Verdampfung ist durch Verschuß mit Vaseline oder Salbe zu vermeiden. (Surgery,

Gynecol. Obstetrics 64. 387—92. 15/2. 1937. New York, Presbyterian Hosp., Surg. Service.) MAHN.

John Caffey, *Veränderungen im Skelettwachstum nach Wismutverabreichung*. Vf. beschreibt die durch *Wismutverabreichung* verursachten röntgenolog. Veränderungen an den Knochen von Kindern. Weiter wird über die Schäden der Knochen von neugeborenen Kindern infolge einer Bi-Behandlung der Mütter während der Schwangerschaft berichtet. Auf die Ähnlichkeit der durch Blei u. Wismut verursachten röntgenolog. Veränderungen wird hingewiesen (Bi- bzw. Pb-Linie am Knochenende). An wachsenden Hunden konnten experimentell die analogen Knochenschäden durch Bi ausgelöst werden. Analysen des Knochenendes zeigten, daß der tatsächliche Bi-Geh. im Knochenende gegenüber dem Ca-Geh. sehr gering ist (Ca/Bi-Verhältnis z. B. 5073 oder 2865). Schließlich wird auf die Einw. parathyroiden Extraktes auf die Bldg. der Bi-Schädigungen u. auf die Unterschiede der Knochenveränderungen bei Behandlung mit As-Präp. eingegangen. (Amer. J. Diseases Children 53. 56—78. Jan. 1937. New York, Columbia Univ. Coll. Physicians and Surgeons, Bab. Hosp.) MAHN.

K. Mezey, *Giftwirkungen am isolierten Herzkammerstreifen des Frosches*. III. *Wirkung von Metallsalzen*. (II. vgl. C. 1937. I. 3179.) Unters. über die Wrkg. zahlreicher Leicht- u. Schwermetallsalze auf den Herzkammerstreifen des Frosches. Einzelheiten im Original. (Naunyn-Schmiedebergs Arch. exp. Pathol. Pharmacol. 185. 153—77. 8/4. 1937. Tihany, Ungar. Biol. Forschungsinst., II. Abt.) ZIFF.

Benjamin F. Miller und **Alexander Winkler**, *Die Ausscheidung von Ferrocyanid beim Menschen*. Die *Na-Ferrocyanidausscheidung* beim Menschen ist von der gleichen Größenordnung wie die des Harnstoffs, aber noch nicht einmal halb so groß wie die des Kreatinins. Unter Zugrundelegen der Resultate von SHANNON über die Ausscheidung von Kreatinin u. Inulin ist anzunehmen, daß die Ausscheidung des Ferrocyanids durch die Niere wie beim Harnstoff durch Filtration durch die Glomeruli erfolgt. Aus dem Filtrat wird es zu etwa 40% in den Tubuli zurückabsorbiert. Na-Ferrocyanid wirkt definitiv tox. auf die menschliche Niere. (J. clin. Invest. 15. 489—92. Sept. 1936. New York, Rockefeller Inst. Med. Res., Hosp.) MAHN.

George B. Roth und **Howard F. Kane**, *Die Wirkung von Paraldehyd und Benzylalkohol auf die Uterusaktivität*. Paraldehyd wirkt zunächst stimulierend, dann depressiv auf den isolierten Uterus des nicht trächtigen Meerschweinchens. Die stimulierende Wrkg. setzt vor allem im Hornsegment an, während sich die folgende Depression auf beide: Horn- wie Cervicalsegment, erstreckt. Auf den isolierten Kaninchenuterus (trächtig wie nicht trächtig) sind verd. Paraldehydlsgg. (5—50 mg) unwirksam, Mengen von 100 mg wirken auf das Hornsegment stimulierend, Mengen von 200 bis 500 mg lösen bei beiden Segmenten Depression aus. Am intakten Kaninchenuterus ist sowohl Paraldehyd allein wie in Kombination mit *Benzylalkohol* unwirksam. Benzylalkoholdosen von 4—10 mg sind auf den isolierten Uterus von Kaninchen u. Meerschweinchen unwirksam, Dosen von 20—80 mg wirken depressiv, wobei die Wrkg. auf trächtige wie nicht trächtige Uteri qualitativ gleich ist. Die Bewegungen des cervicalen Segmentes werden gewöhnlich vor denen des Hornsegmentes depressiv beeinflusst. Auf die Bewegungen des Kaninchen- u. Katzenuterus, die mit Paraldehyd anästhetisiert sind, ist intravenös gegebener Benzylalkohol selbst in hohen Dosen unwirksam. Die Einw. von Paraldehyd + Benzylalkohol auf isolierten Uterusmuskel (Kaninchen, Meerschweinchen) entspricht eher einer einfachen Summation als einer Potenzierung. (J. Lab. clin. Med. 22. 477—84. Febr. 1937. Washington, The George Washington Univ. School of Med., Dep. Pharmac. a. Therap., a. Obstetrics a. Gyn.) MAHN.

Karam Samaan und **Khalil Saad**, *Die Wirkungsweise des Methyloctenylaminhydrochlorides (Octinum)*. An Kröten u. Hunden wurde die minimale letale Dosis von *Octinum* ermittelt. Die Wirkungen des *Octinums* auf Darm (Kaninchen), Uterus (Meerschweinchen, Kaninchen), Gallen- u. Harnblase (Hund) u. Ureter (Stier) werden hauptsächlich durch Stimulation der sympath. Nervenendigungen verursacht. Für diese glatten Muskelgewebe wirkt *Octinum* sympathicomimet., eine Wrkg., die für die große Zahl prim. u. sek. Amine u. für Adrenalin charakterist. ist. Der Wrkg.-Grad des *Octinums* ist schwächer als der des Adrenalins, aber die Wrkg.-Dauer ist dafür länger, da *Octinum* anscheinend im Gewebe nicht so rasch zers. wird wie Adrenalin. Niedrige *Octinum*konz. steigern zwar die Amplitude des Schlages beim atropinisierten Krötenherz, beeinträchtigen aber nur wenig die Schlagfolge. Stärkere Lsgg. wirken auf das Herz depressiv. Wird *Octinum* durch RINGERSche Lsg. ausgewaschen, so ist die Schlagamplitude u. Herzausfluß viel größer als normal. Therapeut. Dosen steigern

beim intakten Hund Blutdruck, wirken auf die Blutgefäße konstriktor., auf die Bronchialmuskeln entspannend u. auf die Atmung stimulierend. Geringe Octinumdosen beeinträchtigen kaum den Gastrocnemiusmuskel (Katze), stärkere Dosen wirken depressiv. (Quart. J. Pharmac. Pharmacol. 9. 647—58. Okt.-Dez. 1936. Cairo, Univ., Fac. Med.) MAHN.

M. H. Nathanson, *Die zentrale Wirkung von β -Aminopropylbenzol (Benzedrin).* β -Aminopropylbenzol bewirkt bei den meisten, auch bei n. Individuen Stimulation des Zentralnervensyst. (Euphorie, heiteres Gefühl, Verschwinden von Müdigkeit, erhöhte Arbeitsenergie u. -vermögen, Gesprächigkeit) in Dosen, die noch keine periphere sympathicomimet. Wrkg. auslösen. Benzedrinverabreichung wirkt, obwohl es meist eine starke Wrkg. bei Narkolepsie zeigt, sehr günstig bei anhaltender Erschöpfung u. leicht auftretender Ermüdbarkeit. (J. Amer. med. Ass. 108. 528—31. 13/2. 1937. Los Angeles, Univ. of Minn., Med. Serv., Gen. Hosp., Dep. Med.) MAHN.

David I. Macht und Robert W. B. Mayo, *Eine therapeutische Untersuchung über Bromsalizol bei chronischer Arthritis.* Vff. berichten über ihre Behandlung von 24 älteren Patienten mit chron. Arthritis u. von einer Reihe ambulanter Fälle mit Bromsalizol u. vergleichen die Ergebnisse mit denen, die durch Behandlung mit anderen Antipyretica erzielt wurden. Die Wrkg. des Bromsalizols stand in keinem Falle nach, in einzelnen Fällen war das Ergebnis sogar besser. In Tierexperimenten wurde die antipyret. Wrkg. (Meerschweinchen) des Bromsalizols u. die sedative Wrkg. auf das Zentralnervensyst. (Meerschweinchen, Ratte, Maus) studiert. (Surgery, Gynecol. Obstetrics 63. 603—06. Nov. 1936. Baltimore, Home for Incurables.) MAHN.

Reginald St. A. Heathcote, *Die pharmakologische Wirkung einiger Derivate des Pyrrols, Pyridins und Pyrazols.* — 2-Methylpyrrol-3-carbonsäure (I), 5-(β -Pyridyl)-3-pyrazolon (II), 5-(β -Pyridyl)-pyrazol-3-carbonsäureäthylester (III), β -Nicotinoyl- β -carboäthoxypropylaldehyd (IV), 3-Chlor-5-(β -pyridyl)-pyrazol (V) u. 3,5-Dimethylpyrazol (VI) wurden pharmakolog. untersucht. I, II u. III erwiesen sich als vollkommen wirkungslos bei sehr geringer Giftigkeit. IV ergab geringe lähmende Wrkg. auf Zentralnervensyst., Herz u. glatte Muskulatur. V bewirkte am Anfang Beschleunigung der Atmung u. Steigerung der Erregbarkeit, die aber von Lähmungserscheinungen abgelöst wurden. Daneben wurde vaguslähmende Wrkg. festgestellt, VI entsprach in der Wrkg. dem Pyrrol, Lähmung des oberen, Erregung u. darauffolgende Lähmung des unteren Teils des Zentralnervensystems. Pyrrol- u. Pyrazolonring können einander ersetzen, ohne wesentliche Änderung der Wrkg. hervorzurufen. (Quart. J. Pharmac. Pharmacol. 10. 59—66. Jan./März 1937. Cardiff, Welsh National School of Medicine, Pharmakolog. Abtlg.) HEIMHOLD.

M. Wierzuchowski, *Der Grenzgrad der Assimilation von intravenös mit konstanter Geschwindigkeit injizierter Glucose beim ruhenden Hund.* An n. ruhenden Hunden, die unter gleichen Bedingungen gehalten wurden, wurde der Einfl. intravenöser Glucoseinjektionen untersucht. Der maximale Ausnutzungsgrad der verabreichten Glucose liegt beim ruhenden Hunde im Durchschnitt bei 3,09 g/kg/Stde. bei einem Blutzuckerspiegel von 600—700 mg/100 cem. Selbst bei Erhöhung der Glucosedose auf 8 g/kg/Stde. findet keine weitere Steigerung statt. Die obere Grenze der Glucoseausnutzung liegt nicht unter einer Glucosemenge von 7 g/kg/Stde. Weitere verabreichte Glucosemengen werden zu 97% im Urin ausgeschieden. Zum Schluß wird auf die Gleichmäßigkeit u. Höhe des Inkrementes des Glykosurieverhältnisses hingewiesen. Das Inkrement liegt bei 3,69. (J. Physiology 87. 311—35. 1936. Warschau, Univ. Józef Pilsudski, II. Klin. Innere Krankh.) MAHN.

Jerome W. Conn und L. H. Newburgh, *Die glykämische Reaktion auf isoglycogenische Mengen von Protein und Kohlenhydrat.* An n. Menschen u. an Diabetikern wurden Vgl.-Vers. über die glykäm. u. glykosur. Ansprechbarkeit nach Einnahme von äquivalenten Glucosemengen in Form von Glucose oder Protein (mageres Fleisch) oder Protein + Kohlenhydrat durchgeführt. Die Vers.-Ergebnisse lassen deutlich den Vorteil erkennen, der sich für den Diabetiker durch den Ersatz der Glucose durch Protein ergibt. Die Erklärung für diese günstige Wrkg. des Proteins liegt in der langsamen Umsetzung der Proteinabbauprodukt. in Glucose. (J. clin. Invest. 15. 665—71. Nov. 1936. Ann Arbor, Univ. of Michigan, Med. School, Dep. Internal Med.) MAHN.

John C. Krantz, Jelleff Carr, Ruth Musser und Frances F. Beck, *Ein Beitrag zur Pharmakologie des Pinakolins.* Bei weißen Ratten konnten keinerlei anästhesierende bzw. einschläfernde Erfolge erzielt werden, auch nicht bei so starker Dosis, die Zuckungen u. Tod hervorrief. Weitere Unters. an Ferkeln, Fröschen, sowie

Beobachtungen des Blutdruckes u. an Nerven von Hunden ergaben einen negativen Erfolg u. zeigten, daß dem Pinakolin keine einschläfernden Wrkgg. zukommen. Nach Verss. von **Frank Hachtel** tötet die wss. Lsg. 1: 100 innerhalb 15 Min. Typhusbacillen nicht ab. (J. Amer. pharmac. Ass. 25. 852—55. Okt. 1936. Maryland, Univ.) KLATT.

William Ellsworth Evans, *Eine vergleichende Untersuchung über die Wirkung von Santonin, Isoartemisin und Santoninamin auf den Blutzuckerspiegel bei Kaninchen. Isoartemisin bewirkt keine unmittelbare Senkung des Blutzuckerspiegels beim hungrigen Kaninchen. Nur bei längerer Verabreichung oder nach größeren Dosen treten tox. Erscheinungen auf. Isoartemisin ist auch bei alimentärer Hyperglykämie einflußlos. Santoninaminsulfat erniedrigt nach 3—5 Tagen den Blutzuckerhalt. Santoninaminsulfat wirkt rascher tox. als Santonin. Die nach längerer Isoartemisinverabreichung auftretende hepat. Degeneration ist nicht so schwer wie die nach Santoninabgabe. Obwohl Santoninamin bei den Leberzellen Quellung u. Blässe verursacht, wirkt es doch nicht degenerativ. Bei der Niere verursacht Santonin parenchymatöse Degeneration, während Isoartemisin u. Santoninamin tubuläre Degeneration bewirken. Nach Isoartemisin ist diese Nierenschädigung chron., nach Santoninamin akuter Natur.* (Quart. J. Pharmac. Pharmacol. 9. 641—46. Okt.-Dez. 1936. Maryland, Univ., School of Med.; Dep. Pharmac.) MAHN.

A. W. Alexandrow, *Die Anwendung der Produkte der Säurehydrolyse des Fibrins in der klinischen Praxis.* Es wird an einer großen Anzahl von Fällen auf die starke u. vielseitige Wrkgg. der Gabe von Prodd. der Säurehydrolyse des Fibrins (auf den Appetit, auf den Schlaf u. das Allgemeinbefinden) hingewiesen. Bes. günstige Ergebnisse werden bei Störungen der troph. Nerven erzielt. (Klin. Med. [russ.: Klinitscheskaja Medizina] 13. 1855—60. 1935. Moskau, Kriegs-Hospital.) KLEVER.

Andrea Gandini, *Chaulmoograöl und antilepröse Verbindungen.* Sammelbericht über die Stammpflanzen des Chaulmoograöles, die verschied. isolierten Öle, ihre Inhaltsstoffe, deren Verarbeitungsprodd., die aus den Ölen bzw. einzelner ihrer Bestandteile hergestellten pharmazeut. Zubereitungen u. ihre pharmakol. Wrkgg. an Hand des umfassenden Schrifttums. (Sci. Farmaco [2] 2. 193—214. 241—48. 3. 1—9. 64—71. 97 bis 106. 169—87. Genua. Sep.) GRIMME.

Johns S. Lundy, *Anästhesie.* Es werden einige neuere spezielle Anästhetica u. deren Anwendungsmethodik kurz besprochen (Lokalanästhetica: *Nupercain, Pantocain, Metycain, Diothan*; Inhalationsanästhetica: *Vinethen, Cyclopropan*; intravenöse Injektionsanästhetica: *Barbiturate*; Rektalanästhetica). (Ind. Engng. Chem. 28. 1031—34. Sept. 1936. Rochester, Minn., Mayo Clin.) MAHN.

Wesley Bourne, *Avertinanästhesie bei verkrüppelten Kindern.* Vf. berichtet über seine Erfahrungen mit Avertinanästhesie bei Kindern (425 Fälle). (Canad. med. Ass. J. 35. 278—81. Sept. 1936. Montreal, Shriners Hosp.) MAHN.

Laurence Farmer, *Der Einfluß der Narkotica auf den anaphylaktischen Schock.* Der anaphylakt. Schock bei Meerschweinchen wird durch *Urethan* u. *Ather*, aber nicht durch *Morphin* antagonist. beeinflusst. (J. Immunology 32. 195—202. März 1937. Bellevue Hospital, Labor. of Pathol. and the Second Medical [Cornell] Division.) ZIFF.

M. L. Solkow, *Intravenöse Infusion von Ephedrin in Salzlösungen bei Spinalanästhesie.* Die intravenöse Injektion von *Ephedrin* in Salzlsgg. ist ein einfaches, wirksames u. sicheres Mittel, den Blutdruck bei Spinalanästhesie auf n. Höhe zu halten. Auftreten von Nausea, Erbrechen, respirator. Störungen u. Kopfschmerzen wurden völlig unterdrückt. Am geeignetsten erwies sich die Medikation bei Patienten mit guter cardiovascularer Muskulatur. Dagegen war der Blutdruck bei Patienten mit degenerativen cardiovascularen Veränderungen schwerer n. zu halten. Bei einer kleinen Zahl war vorübergehende Fibrillation zu beobachten. Die Steigerung des Pulses war flüchtig u. unbedenklich. In 6 Fällen waren die Ergebnisse unbefriedigend. (Current Res. Anesth. Analg. 16. 51—54. Jan./Febr. 1937. New York.) MAHN.

William S. Love, *Die Wirksamkeit des Trichloräthylens zur Verhütung von Angina pectoris-Attacken.* Vf. berichtet an Hand von 27 Fällen über seine günstigen Ergebnisse, durch Inhalation (2—4 täglich) von je 1 cem *Trichloräthylen* Attacken von Angina pectoris zu verhindern. Er weist aber darauf hin, daß die Vers.-Reihe noch zu klein ist, um ein abschließendes Urteil über den Wert der Trichloräthylenbehandlung fällen zu können. Anscheinend ist reines Trichloräthylen in dieser Dosierung nicht toxisch. Trotzdem sollte wegen der bekannten industriellen Vergiftungen durch Trichloräthylen einige Vorsicht geübt werden. (Ann. intern. Med. 10. 1187—97. Febr. 1937. Baltimore, Maryland.) MAHN.

S. Kiuti, *Die Funktion der Blutcapillarenwand bei der Farbstoffpermeabilität*. Reizung der kleinen Blutgefäßwände (Blutgefäße des Mesenteriums vom Frosch) durch Stimulation des Splanchnicusnerven beeinflußt nicht die Permeabilität der Farbstoffe (*Kongorol*, *Patenblau*) durch die Gefäßwände. Ein stärkerer Effekt trat auf bei Kontraktion u. Dilatation der Blutgefäße. A., Ä. u. Cocain-HCl verringerten die Permeabilität; Urethan u. Chlf. steigerten sie dagegen. Hemmung der Oxydation in den Gefäßwänden war auf die Permeabilität einflußlos. (*Sei-i-kai med. J.* 55. Nr. 3. 7. 1936. Tokyo, Jikei-kwai Med. School, Clin. Labor. [Nach engl. Ausz. ref.]) MAHN.

St. Zurukzoglu und O. Mündel, *Über die Zusammenhänge zwischen Cholesterin und Gefäßsklerosen*. Kaninchen wurden im Laufe von 4 Monaten bei etwa 70 Einreibungen mit je 1 g bestimmter Salbengemische behandelt (Beschreibung der Vers.-Anordnung). Bei Behandlung mit Cholesterin-Vaselin-Terpentinölgemisch (10:85:5) wurden zum Teil geringe Intimaverdickungen u. Verfettungen der Intima u. *Elastica interna* festgestellt, bei Lanolin allein Mediaverkalkungen, bei Vaselin-Terpentinöl u. Vaselin-Lanolin keine Veränderungen. Resorption von Cholesterin u. Lanolin durch die Haut ist demnach möglich; es können dadurch Gefäßschädigungen hervorgerufen werden, die aber bedeutend geringer sind, als wenn zusätzlich noch mit UV bestrahlt wird. (*Z. Vitaminforsch.* 6. 125—29. April 1937.) SCHWABOLD.

W. Kollath und A. Erhardt, *Lebensdauer, Redoxlage und Fuadinwirkung bei Opisthorchis in vitro*. Das Optimum der Lebensdauer (40 Tage) von *Opisthorchis* liegt bei einem Redoxpotential von $-0,081$ (K-Indigotrisulfonat). Auf Grund dieser Feststellung wurde nun in geeigneten Redoxfarblsgg. die *Fuadin*-Wrkg. studiert. Sie ist noch in einer Verdünnung von 1:500 000 nachweisbar. Die *Fuadin*wrkg. ist abhängig von dem Redoxpotential; sie ist am schwächsten zwischen $+0,062$ u. $-0,046$. (*Biochem. Z.* 287. 287—88. 1936. Rostock, Univ., Hygien. u. Zoolog. Inst.) SCHUCHARDT.

Josef Dieckhoff und Ernst Schulze, *Die Wirkung therapeutischer Gaben von Digitalis und Strophanthin auf das diphtherietoxingeschädigte Katzenherz*. (Vgl. C. 1937. I. 4391.) Kleine Strophanthindosen steigern die Leistungsfähigkeit des diphtherietoxingeschädigten Starlingherzens. Prophylakt. Digitalisierung kann schwere Störungen der Reizleitung u. Verschlechterung der Herzleistung hervorrufen. (Naunyn-Schmiedeberg's Arch. exp. Pathol. Pharmakol. 185. 418—27. 1937. Köln, Univ., Kinderklinik, Pharmakol. Inst.) ZIFF.

Shuzo Yonechi, *Experimentelle Untersuchung über die blutdrucksteigernde Wirkung von ungesättigten Fettsäuren*. (Vgl. C. 1936. I. 2971.) Perorale Dauerzufuhr ungesätt. Fettsäuren führt bei Kaninchen zu deutlicher Blutdrucksteigerung, welche nach Aussetzen der Zufuhr wieder zur Norm zurückkehrt. Cholesterin bewirkt keine Blutdrucksteigerung. (*Tohoku J. exp. Med.* 30. 352—58. 15/3. 1937. Sendai, Tohoku-Univ., Augenklinik. [Orig.: dtseh.]) ZIFF.

H. Röntsch, *Klinische Erfahrungen mit Folinerin*. Vf. berichtet über seine guten Erfahrungen mit *Folinerin* (rascher einsetzende Wrkg. als bei *Digitalis*, bes. gute diuret. Wirksamkeit u. gute Verträglichkeit) bei etwa 50 Patienten mit Herzinsuffizienz. (Dtseh. med. Wschr. 62. 1642—43. 2/10. 1936. Dresden, Stadtkrankenhaus Dresden-Friedrichstadt, I. Med. Klin.) MAHN.

Louis J. Soffer, *Salvarsanikterus*. Von 1919—1934 wurden unter 18250 Kranken 0,87% Erkrankungen an Gelbsucht nach As-Behandlung beobachtet, am häufigsten nach *Arsphenamin*, weniger häufig nach *Neoarsphenamin*, am seltensten nach *Tryparsamid*. Kranke der weißen Rasse sind häufiger befallen als Farbige. Das Krankheitsstadium u. die Gesamtmenge des Heilmittels spielen keine Rolle, sehr häufig tritt die Gelbsucht nach 10 Einspritzungen auf. Die Bedeutung der gleichzeitig gegebenen Metalle Hg u. Bi ist schwer zu beurteilen; es kam bei 2 Kranken Gelbsucht nach reiner Bi-Behandlung zur Beobachtung. Krankheitsverlauf u. Dauer der Gelbsucht wird besprochen. (*Amer. J. Syphilis Gonorrhoea, vener. Diseases* 21. 309—38. Mai 1937. Johns Hopkins Univ.) SCHNITZER.

Kathleen B. Muir, *Vesiculobullöse Dermatitis nach Salvarsanbehandlung*. Schilderung eines Krankheitsfalles, bei dem sich nach insgesamt 1,1 g *Arsphenamin* in Kombination mit Bi ein schweres, zum Tode führendes Krankheitsbild entwickelte, bei dem blasenförmige Hautausschläge u. schwere Verfettung von Herzmuskel, Nieren u. Leber beobachtet wurden. (*Arch. Dermatol. Syphilology* 35. 226—30. Febr. 1937. Chicago, Univ.) SCHNITZER.

* **K. A. Friede und N. W. Galanowa**, *Über den Einfluß des endokrinen Systems auf den chemotherapeutischen Effekt ätiotroper Arzneistoffe*. I. Der Einfluß von Gravidan

auf den chemotherapeutischen Effekt von Neosalvarsan bei experimenteller Trypanosomiasis. Der Verlauf von Trypanosomeninfektionen (Tryp. Brucei) bei Ratten wird durch Behandlung mit Gravidan nicht verändert. Dagegen kann die Wrkg. von Neosalvarsan durch die Kombination mit Gravidan insofern verbessert werden, als Zahl u. Schwere der Rückfälle vermindert werden. (G. Bacteriol. Immunol. 18. 33—47. Jan. 1937. Moskau, Mikrobiol. Inst.)

SCHNITZER.

L. Launoy, Das Infektionsvermögen des Blutes von Mäusen, die mit „*Trypanosoma congolensis*“ infiziert und mit 205 bzw. 309 (Moranyl) behandelt sind. (I.) Das Infektionsvermögen infizierter u. mit Bayer 205 behandelter Mäuse nimmt allmählich ab. Der Infektionsindex (Zahl: infizierter Mäuse/Zahl: infizierender Mäuse) ist 48 Stdn. nach der Behandlung etwa auf 0 abgesunken, danach steigt der Index allmählich an u. erreicht 120 Stdn. nach der Behandlung wieder den Ausgangswert. (Bull. Acad. Méd. 116 ([3] 100). 867—70. 22/12. 1936.)

MAHN.

W. W. Kollı und O. W. Krutetzka, Zur Frage über die chemischen Bestandteile der Lysate. Im einzelnen enthalten die Lysate beträchtliche Mengen an Aminosäuren, obwohl die Hydrolyse mit Pepsin erfolgte. Außerdem enthalten die Lysate viel hochmol. Polypeptide u. keine nativen Eiweiße u. Albumosen. Die Lysate enthalten beträchtliche Mengen an K, bes. die Lysate des Herzens. Die Magnesiummenge ist nur unbedeutend. Weiter konnte ein gewisser Antagonismus zwischen Kalium u. Calcium beobachtet werden. (Klin. Med. [russ.: Klinitscheskaja Medizina] 13. 1845—50. 1935. Moskau.)

KLEVER.

S. Rafalkess, Ergebnisse der Behandlung der Puerperalsepsis mit Histolysaten nach Professor Tuschnow. Es wird über erfolgreiche Behandlung mit Lienenolysaten nach TUSCHNOW bei sept., bei puerperaler u. postabortiver Sepsis berichtet. Kontraindiziert ist diese Behandlung bei bes. schweren Fällen von Septicopyämie. (Klin. Med. [russ.: Klinitscheskaja Medizina] 13. 1851—55. 1935. Moskau.)

KLEVER.

M. Sserdjukow und B. A. Jegorow, Behandlung des Werlhofschens Syndroms mit Seroplazentol. Vorl. Mitt. Es werden 3 Fälle von erfolgreicher Behandlung der WERLHOFschen Krankheit mit Seroplazentol beschrieben. (Klin. Med. [russ.: Klinitscheskaja Medizina] 14. 135—39. 1936. Moskau.)

KLEVER.

I. F. Filatow, Behandlung von inneren Krankheiten mit Ossarsol. Bei chron. Coliten u. jauchenden Prozessen im Darm zeigte sich das Ossarsol häufig den anderen antisept. Mitteln als überlegen. Auch bei Abszessen u. Gangränen der Lunge wurde häufig eine günstige Wrkg. des Ossarsols beobachtet. Ebenso auch bei Anämie. Bei der Behandlung mit Ossarsol muß jedoch die kumulierende Wrkg. desselben sowie auch die Möglichkeit einer Intoxikation in Betracht gezogen werden. (Klin. Med. [russ.: Klinitscheskaja Medizina] 14. 140—45. 1936. Ssewastopol, Marienhospital.)

KLEVER.

Henry Bloch-Michel, Michel Conte und Pierre Durel, Die Behandlung der Rose durch nicht diazotierte Sulfamidderivate. Zur Behandlung einer Reihe von Rosefällen wurde Benzyl-p-aminobenzolsulfamid verwendet. Es wurde eine recht gute u. sichere Wrkg. erzielt. Die Sulfamidverb. wurde gut vertragen. Kontraindikationen waren nicht zu beobachten. (Ann. Méd. 41. 61—77. Jan. 1937.)

MAHN.

Eleanor A. Bliss und Perrin H. Long, Die Wirksamkeit der „Prontosilösung“ in vitro nach Reduktion mit Cysteinhydrochlorid. Die durch Cystein-HCl red. Prontosilsg. hemmt in vitro das Wachstum β -hämolyt. Streptokokken. Die red. Prontosilsg. ist auch bei mit hämolyt. Streptokokken infizierten Mäusen therapeut. wirksam. (Bull. Johns Hopkins Hosp. 60. 149—53. Febr. 1937. The Johns Hopkins Univ. Med. School, Dep. of Med.)

MAHN.

C. L. Oakley, Bemerkung über Prontosilvergiftung bei Mäusen. Eine einmalige große Dosis (40 mg) oder wiederholte kleine Dosen (1 mg) von Prontosil können nach Fütterung bei Mäusen eine tödliche Vergiftung hervorrufen. Außer der starken Vitalfärbung findet man eine erhebliche Prontosilspeicherung in der Niere u. eine Vergrößerung dieses Organs. Die dabei auftretende Nierenschädigung wird auf eine Verstopfung der Nierenkanälchen zurückgeführt, die infolge der Ausfällung von Prontosil in den Kanälchen eintritt. (Biochemical J. 31. 729—30. Mai 1937.)

SCHNITZER.

W. D. S. Cross, Bromidvergiftung. Zur Charakterisierung von Bromidvergiftungen (Ätiologie, Symptomatologie, Diagnose, Behandlung) teilt Vf. 5 Fälle mit. Bromidvergiftung findet bes. bei empfindlichen Personen bei längerer Behandlung selbst mit den gewöhnlichen therapeut. Dosen ziemlich leicht statt. Empfohlen wird, die Bromidtherapie eventuell längere Zeit zu unterbrechen. Bei Zweifeln sind Br-Bestimmungen im Serum des Patienten durchzuführen. Die Behandlung der Bromidintoxikation

besteht in Verabreichung von NaCl. (Canad. med. Ass. J. 35. 283—89. Sept. 1936. Guelph, Ont., Home wood Sanitarium.)

MAHN.

Enrico C. Vigliani und Jan Waldenström, *Untersuchungen über die Porphyrine beim Saturnismus*. 10 Fälle mit Bleivergiftung wurden auf ihre Porphyrinausscheidung untersucht. In allen Fällen wurde nur Koproporphyrin III im Harn gefunden. Zweifelloso steht das Porphyrin im direkten Zusammenhang mit dem Blutfarbstoff, zumal in diesen Fällen in den roten Blutkörperchen Protoporphyrin vorkommt. (Dtsch. Arch. klin. Med. 180. 182—92. 1937. Turin, Kgl. Univ., Med. Klin., u. Upsala, Akad. Krankenhaus, Med. Klin.)

MAHN.

Zdenko Stary und Wolfram Lorenz, *Untersuchungen über die Vergiftung mit Quecksilbercyaniden*. Beschreibung zweier Fälle von Vergiftung mit Hydrargyrum oxycyanatum, von denen der eine unter den Erscheinungen einer Quecksilbervergiftung (vgl. C. 1937. I. 4824), der andere einer Blausäurevergiftung verlief. Der verschied. Verlauf hängt ab von der Säuresekretion des Magens. (Med. Klinik 33. 635—37. 7/5. 1937. Prag, Deutsche Univ., Med.-Chem. Inst.)

ZIFF.

G. R. Cameron, W. A. E. Karunaratne und J. C. Thomas, *Starke Nekrose („toxische Infarktion“) der Leber nach intraportaler Verabreichung von Giften*. Organ. Gifte, wie A., A., Methylbromid, Methylenchlorid, Chlf., Tetrachlorkohlenstoff, Benzol, Chlor-, Brom-, Jodbenzol, o-Dichlorbenzol, Toluol, Xylol, Pseudocumol, Anilin u. o-Toluidin, direkt in den Portalkreislauf injiziert, verursachen starke lokalisierte Nekrose. Diese Wrkg. ist nicht die Folge einer Embolie oder Ischämie, sondern die direkte Einw. der Gifte auf die Leberzellen (Vers.-Tiere: Kaninchen). Bezeichnet wird dieses Phänomen als „tox. Infarktion“. (J. Pathol. Bacteriology 44. 297—303. März 1937. London, Univ. Coll. Hosp. Med. School.)

MAHN.

Carl Caskey Speidel, *Veränderungen in den Nervenfasern während alkoholischer Vergiftung und Erholung*. Auszug aus einer ausführlichen Arbeit, die im Journ. of Comparative Neurology 64 veröffentlicht wird. Die Unters. erstreckte sich, an Kaulquappen durchgeführt, auf folgende Punkte. Es wurden die Strukturveränderungen an den Nervenfasern nach alkoh. Vergiftung untersucht. Es wurden die Erholungsvorgänge nach schwacher u. starker A.-Vergiftung ermittelt. Es wurde die Frage, ob völlige Degeneration der myelinen Scheidensegmente erreichbar ist, in Angriff genommen. Weiterhin wurde untersucht, ob wiederholte A.-Vergiftung das Wachstum neuer myeliner Scheidensegmente in der Wachstumszone unterbindet. Ferner wurden die relativen Wrkgg. nach länger dauernden starken u. nach kurzen täglichen schwachen A.-Vergiftungen über mehrere Wochen hinaus verfolgt. Anschließend wurde untersucht, ob wiederholte alkoh. Vergiftung das Wachstum neuer Nervensprossen hemmt, u. zum Schluß wurde die Frage bearbeitet, ob die Nervenendigungen während der Vergiftungs- u. Regenerationsphase sich abweichend verhalten. (Sci. Monthly 44. 178—85. Febr. 1937. Univ. of Virginia, Med. School.)

MAHN.

G. R. Cameron und J. C. Thomas, *Die Toxizität einiger chlorierter Benzolderivate mit besonderer Berücksichtigung des o-Dichlorbenzols*. Unter Mitarbeit von **S. A. Ashmore, J. L. Buchan, E. H. Warren u. A. W. McKenny Hughes**. Die Unters. über die Toxizität der chlorierten Benzolderiv., bes. des o-Dichlorbenzols wurden an Kaninchen, Meerschweinchen, Ratten u. Mäusen unternommen. Werden die Toxizitäten der verschied. Cl-Verb. miteinander verglichen, so ergibt sich folgende Anordnung: Benzol < Monochlor- < p-Dichlor- < o-Dichlor- > Trichlor- > Tetrachlor- > Hexachlorbenzol. Bis zur Di-Verb. nimmt also die Toxizität durch die Chlorierung zu, durch weitere Cl-Aufnahme fällt der Toxizitätsgrad ab. Die Vers.-Tiere zeigten nach Vergiftung mit o-Dichlorbenzol leichte renale Schädigung, oft schwere Lebernekrose u. gelegentlichen letalen Ausgang. Danach ist bei der Verwendung der chlorierten Verb. Vorsicht zu gebrauchen. (J. Pathol. Bacteriology 44. 281—96. März 1937. London, Univ., Coll. Hosp. Med. School.)

MAHN.

S. Genkin, D. Pisskarew, B. Sserebrjanik und S. Braun, *Klinik und Pathogenese der Nicotinvergiftung*. (Klin. Med. [russ.: Klinitscheskaja Medizina] 14. 21—32. 1936. Moskau, Obuch.-Inst. — C. 1935. II. 1912.)

KLEVER.

A. T. Wilson und Samson Wright, *Anticurarewirkung von Kalium und anderen Substanzen*. Kaliumionen wirken am Skelettmuskel gegen Curare antagonistisch. (Quart. J. exp. Physiol. 26. 127—39. Okt. 1936. London, Middlesex Hospital, Dep. of Physiol.)

ZIFF.

Dora Pockrandt, *Die Bedeutung der Giftschlangen in Deutschland*. Zusammenfassender Bericht über Verbreitung, Systematik, Giftapp., Gifte u. Giftwrkg. der

europäischen u. vor allem deutschen Schlangen. (Z. hyg. Zool. Schädlingsbekämpf. 28. 198—204. 1936. Bonn.) ZIFF.

P. J. Hanzlik, *Gesundheitsgefahren durch chemische Gifte in verunreinigten Lebensmitteln*. Vf. bespricht die Möglichkeiten der Verunreinigung von Gemüsen u. Früchten durch haftenbleibende Reste von Pb-Arsenat u. a., die oft die Giftigkeitsgrenze erreichen u. überschreiten u. fordert gesundheitliche Überwachung des Spritzbetriebes, sowie Ersatz von Pb-Arsenat durch harmlosere Stoffe. (Sci. Monthly 44. 435—39. Mai 1937. San Francisco, Stanford, Univ.) GROSZFELD.

R. C. Emmons und Ray Wilcox, *Mineralogische Untersuchung über die Silicose*. Vff. halten es für möglich, die Silicose durch Beigabe von Schutzstäuben zu den schädlichen Stäuben zu heilen. Als solche werden empfohlen Ruß, Hämatit u. Erdalkalicarbonate. Näheres im Original. (Amer. Mineralogist 2. 256—67. April 1937. Madison [Wisc.]) GRIMME.

H. H. Moore und M. J. Kelly, *Eine klinische Studie über Silicosis*. Die Unters. von 203 Arbeitern einer großen Goldmine zeigte, daß bei Silicosis der Grundumsatz u. die Pulsfrequenz erniedrigt, die Blutsenkung beschleunigt u. die Zähne behandlungsbedürftig sind. Die Blutsenkung wird durch Thyroxin verlangsamt. (Canad. med. Ass. J. 36. 339—44. April 1937. Timmins, Ontario.) ZIFF.

A. J. R. Curtis, *Über den Gesundheitszustand der in Zementwerken beschäftigten Arbeiter*. Vf. behandelt die in Zementwerken auftretenden Berufskrankheiten, bes. die „Silicosis“. Auf Grund eingehender Unterss. ist Vf. der Ansicht, daß in heutiger Zeit die Arbeit in Zementwerken keinesfalls gesundheitsschädigend ist u. daß die Zahl der Erkrankungen nicht höher ist als die in andersgearteten Betrieben. (Pit and Quarry 29. 66—70. April 1937. Portland Cement Ann.) FRANKE.

F. Pharmazie. Desinfektion.

W. Kern und H. J. Dürkop, *Zur Dosierung von Flüssigkeiten*. Es wird über Tropfflaschen berichtet u. bes. die Dosierungseinrichtung von HILGER erwähnt. Eingehender wird die auf Anregung von RAPP entstandene Tropfflasche geprüft u. für geeignet gefunden. (Dtsch. Apotheker-Ztg. 52. 133—35. 3/2. 1937. Braunschweig, T. H.) KLATT.

W. Kern und H. J. Dürkop, *Tuben aus Zellglas*. Tuben aus Zellglas werden auf ihre Brauchbarkeit untersucht. Bei Salben dünnerer Konsistenz wurde Durchtritt des Fettes beobachtet. In die äußere Zellglaswicklung gelangte jedoch nichts vom Tubeninhalte. (Dtsch. Apotheker-Ztg. 51. 1752. 2/12. 1936. Braunschweig, T. H.) KLATT.

Johannes Arends und Walter Peppelmann, *Tabletten in der Defekture*. Vff. besprechen die Herst. von Tabletten in den Apotheken u. geben ausführliche Rezepte u. Erfahrungen wieder. Schriftumsangaben. (Dtsch. Apotheker-Ztg. 51. 1713—17. 25/11. 1936. Chemnitz.) KLATT.

L. Rosenthaler, *Kraut und Unkraut als Arzneimittel*. Die Übernahme von Mitteln der Volksmedizin in den wissenschaftlichen Arzneischatz wird besprochen u. an einigen Beispielen (Digitalis, Knoblauch, Baldrian u. a.) erläutert. (Scientia pharmac. 8. 61—63. 1937. Beil. zu Pharm. Presse. Bern.) PETSCH.

Hanns Will, *Über 1936er Kamillen und Pfefferminze*. Unters.-Ergebnisse in Tabellen. (Dtsch. Apotheker-Ztg. 51. 1855—56. 24/12. 1936. Berlin, Hageda A.-G.) KLATT.

P. Rom, *In Ungarn gepflanzte japanische Pfefferminze*. Angabe von Ölausbeute, Mentholgeh. u. Rkk. von in Ungarn gepflanzter japan. Pfefferminze. (Pharmaz. Mh. 18. 6—8. Febr. 1937. Budapest, Kgl.-Ung. Heilpflanzenvers.-Station.) PETSCH.

G. Schenck und H. Graf, *Zur Kenntnis des Lactucariums*. I. Mitt. Die Droge wird beschrieben. Wrkg. u. Verwendung werden chronolog. verfolgt (Literaturübersicht). Für Unterss. wird ein standardisiertes Ausgangsprod. hergestellt. (Arch. Pharmaz. Ber. dtsh. pharmaz. Ges. 274. 537—42. Dez. 1936. Heidelberg, Univ., u. Ludwigshafen a. Rh., Fa. Knoll A.-G.) KLATT.

G. Schenck und H. Graf, *Zur Kenntnis des Lactucariums*. II. Mitt. (I. vgl. vorst. Ref.) Vff. befassen sich mit der Unters. der Wirkstoffe der Droge. Zur Isolierung des einzigen, bisher kryst. erhaltenen wirksamen Stoffes, des *Lactucins*, arbeiten Vff., da sich die Meth. nach LUDWIG u. KROMAYER (Arch. Pharmaz. Ber. dtsh. pharmaz.

Ges. 161 [1862]. 1) als unzulänglich erwies, ein brauchbares Verf. aus. Es wurden 0,51% *Lactucin* gefunden. Das isolierte *Lactucin* zeigt nach Umkrystallisation einen F. zwischen 219 u. 221°. Durch weitere Reinigung mit Adsorptionskohle (Kochen) stieg dieser auf 226° (unter Braunfärbung). $C_{15}H_{16}O_5$. Löslichkeitstabelle des *Lactucins*. Der aus Chlf. isolierte neue Bitterstoff mit dem F. 119° aus Methanol zeigte nach Umkrystallisation aus absol. Alkohol F. 146° (unter Braunfärbung). Dieser F. wurde auch erreicht, wenn die Substanz mit dem F. 119° 5 Stdn. lang über P_2O_5 bei 80° u. 2 mm Vakuum getrocknet wurde. Nach längerem Aufbewahren sank der F. von 119° auf 109°. Durch Erhitzen bei 65° u. 25 mm Vakuum über P_2O_5 wird der F. von 119° wieder erreicht. Vf. nehmen an, daß es sich bei dieser Substanz um das *Lactucopikrin* handelt. Löslichkeitstabelle. Als weiterer Stoff wurde *Inosit* isoliert u. identifiziert. (Arch. Pharmaz. Ber. dtsh. pharmaz. Ges. 275. 36—44. Jan. 1937.) KLATT.

Deniel, *Bericht über die Extraktion des Chinins und der Gesamtalkaloide aus Chinarrinde indochinesischer Herkunft*. Die Extraktion der Chinarrinde u. die Gewinnung eines Rohchininsulfates mit einfachen Mitteln wird beschrieben. (Bull. Soc. med.-chirurg. Indochine 14. 616—18. 1936.) PETSCH.

Karl Becher, *Wasser-Öl- und Öl-Wasseremulsionen*. Es werden die Emulsionen besprochen mit bes. Berücksichtigung des Nachweises. Anschließend gibt Vf. Ergebnisse, die er durch Anwendung der fl. W.-Ölemulsionen in bezug auf Verteilung der Wirkstoffe erzielt hat, wieder. (Dtsch. Apotheker-Ztg. 51. 1820—21. 16/12. 1936. Berlin-Pankow.) KLATT.

Hanns Will, *Nachtrag 1936 zur Britischen Pharmakopöe. 1932*. Die in den Nachtrag der Britischen Pharmakopöe neu aufgenommenen Präpp. werden aufgeführt u. besprochen. (Dtsch. Apotheker-Ztg. 52. 586—88. 8/5. 1937. Berlin, Hageda A.-G.) PE.

R. Kress, *Pharmaziegeschichte im D. A.-B. VI*. Biograph. Zusammenstellung. (Pharmaz. Ztg. 82. 489—92. 5/5. 1937. Halle, Saale.) PETSCH.

Georg Bosson, *Die Sprache des Deutschen Arzneibuches*. (Pharmaz. Ztg. 82. 493—94. 5/5. 1937. Neuwied.) PETSCH.

Arthur Osol und Linwood F. Tice, *Untersuchung der Lösung von Magnesiumcitrat*. Die Stabilität von Magnesiumcitratlsgg. wurde untersucht. (J. Amer. pharm. Ass. 25. 1108—12. Dez. 1936. Philadelphia College of Pharmacy.) PETSCH.

L. Nobili, *Über einige neue Injektionen*. Genaue Angaben zur Herst. brauchbarer Injektionslsgg. für therapeut. bzw. chirurg. Zwecke: Lsgg. von *Wachs*, von *Gentianaviolett* u. von *Kongorot*. (Boll. chim. farm. 76. 177—82. 15/4. 1937. Vercelli.) BÄR.

H. Kämpf, *Luminalinjektionslösungen*. Luminal-Na-Lsgg. zers. sich unter Abscheidung von Phenyläthylacetylarnstoff. Vf. empfiehlt, 10 g Luminal in 2,75 g Diäthylamin zu lösen u. mit der Mischung nach PETIT (26 g Ä., 96 Vol.-%ig, 31 g Glycerin, ca. 87%₀ig, dest. W. ad 100 ccm) auf 50 oder 200 ccm aufzufüllen. Zubereitung asept., Ampullen bei 65° sterilisiert, ergaben nach 3 Monaten keine Veränderung der Lösung. (Schweiz. Apotheker-Ztg. 75. 261—62. 15/5. 1937.) PETSCH.

Giuseppe Ganino, *Über die Herstellung von Stärkeglycerolat*. Polemik gegen CIMA (C. 1937. I. 3827.) (Boll. chim. farm. 76. 185—86. 15/4. 1937. Palmi.) GRIMME.

L. Carini, *Herstellung von Stärkeglycerolat*. Vf. bringt den Nachw., daß die Herst.-Vorschrift der F. U. infolge zu geringen W.-Zusatzes keine einwandfreien Präpp. liefern kann, sondern daß stets Glycerinzers. eintreten. Bewährt hat sich folgende Vorschrift: 10 Gewichtsteile Stärke, 20 Vol.-Teile W. u. 70 Vol.-Teile Glycerin. Die Stärke wird mit dem W. gleichmäßig verrieben, dann gibt man unter beständigem Rühren das Glycerin hinzu u. erwärmt langsam auf 110°. Die ganze Herst. ist in 1 Stde. beendet. (G. Chimici 31. 110. 115—16. April 1937.) GRIMME.

L. Zechner und R. Gager, *Fluoreszenzanalyse pharmazeutischer Präparate und Nachweis von Arnika*. Unters. von Ausschüttelungen aus Drogenauszügen unter der Fluoreszenzlampe. (Pharmaz. Mh. 18. 8—9. Febr. 1937. Graz, Univ.) PETSCH.

C. A. Rojahn, *Capillaranalyse unter konstanten Temperatur- und Feuchtigkeitsverhältnissen*. Es wird darauf hingewiesen, daß die Capillaranalyseergebnisse unter konstanten Bedingungen absol. Vergleichswert haben. Ein neukonstruierter App., der unter dem Namen „ROJAHN-SINGERScher App. zur Capillaranalyse“ von der Firma JOH. HAMMER, Leipzig C 1, Mittelstr. 7, hergestellt u. in den Handel gebracht wird, wird eingehend beschrieben. (Arch. Pharmaz. Ber. dtsh. pharmaz. Ges. 274. 545—47. Dez. 1936. Halle, Univ.) KLATT.

C. A. Rojahn und A. Steichele, *Über die volumetrische Bestimmung des Allylsenföls in Spiritus Sinapis*. Die Meth. zur Best. des Senföls nach KAISER u. FÜRST (vgl. C. 1936. I. 1263) wird verbessert. (Dtsch. Apotheker-Ztg. 51. 1751—52. 2/12. 1936. Halle, Univ.) KLATT.

M. Pesez, *Über eine neue Farbreaktion des Morphins und seiner Derivate*. Durch Einw. von naszierendem Brom u. konz. Schwefelsäure auf Morphinderiv. entsteht eine Färbung, die sich mit Xylol oder Chlf. ausschütteln läßt. Ausführung: Zu 2 cem konz. H_2SO_4 gibt man 0,01—0,02 g Alkaloid u. darauf 0,1 cem 10%ig. KBr-Lsg., nach 3 Min. Erhitzen im sd. W.-Bad kühlt man ab u. verd. mit 20 cem dest. W. u. schüttelt mit Chlf. aus. Morphin liefert eine blaugrüne Chlf.-Lösung. Die Rk. gelingt noch mit Kodein, Dionin, Heroin, Thebain u. Benzylmorphin (Peronin), dagegen nicht mit Narcotin, Narcein, Apomorphin, Papaverin u. a. Alkaloiden. Rk. gelingt noch mit ca. 0,5 mg. (J. Pharmaz. Chim. [8]. 25 (129). 504—08. 16/5. 1937. Roubaix.) PETSCH.

Knaffl-Lenz, *Über die Bestimmung des Morphiums im Rohopium. Kritik der bisherigen und Mitteilung einer neuen Methode*. Vortrag über die verschied. Best.-Methoden des Morphins im Rohopium u. Angabe einer eigenen Meth. des Verfassers. (Pharmaz. Mh. 18. 17—21. Febr. 1937.) PETSCH.

Walter Biel, *Über die Gehaltsbestimmung von Morphin in Tinct. Opii simpl.* In 17 Präpp. von Tinct. Opii simpl. wurde der Morphingeh. nach der Vorschrift des D. A.-B. VI u. nach der Meth. von MANNICH bestimmt. Die Meth. von MANNICH liefert dabei Werte, die um ca. 0,2% (= 20% des Gesamtmorphins) höher liegen. Nach der D. A.-B.-Meth. wird das Morphin nicht quantitativ erfaßt. (Pharmaz. Ztg. 82. 477. 1/5. 1937. Gießen, Univ.-Kliniken.) PETSCH.

K. Hering, *Über die biologische Wertbestimmung der Saponindrogen, ihre Notwendigkeit und ihre Ausführung im Apothekenlaboratorium*. An Hand umfangreicher Unterss. hat Vf. festgestellt, daß die im Handel befindlichen Drogen großen Schwankungen in ihrer Wirksamkeit unterworfen sind. Da physikal. u. chem. Methoden nicht günstig sind u. noch keine exakteren anderer Art vorhanden sind, wird eine biol. Meth., die der Hämolyse, vorgeschlagen. Für die Bewertung der Droge soll ein hämolyt. Index (H.I.) von 1000 zugrunde gelegt werden. Auf die Ausführung der Best. im Apothekenlabor. wird eingegangen. Literaturangabe. (Pharmaz. Zentralhalle Deutschland 77. 777—80. 17/12. 1936. Driesen/Nm.) KLATT.

Leopold Fuchs, *Die Bestimmung des Süßwertes von Radix und Extractum liquoritiae als Arzneibuchmethode*. Zur Prüfung des Süßholzes u. der Süßholzextrakte auf den Geh. an Glycyrrhizinsäure wird eine Best. des Süßwertes durch Vgl. des Geschmacks von Süßholzauszügen mit einer Lsg. von Saccharin-Natrium angegeben. (Scientia pharmaz. 8. 57—59. 1937. Beil. zu Pharmaz. Presse. Wien, Pharmakognost. Inst.) PETSCH.

R. Schrank, Hahn i. T., *Schnellverband* aus üblichem Verbandstoff, der mit Chinosollsg. sterilisiert u. auf Kautschukband befestigt ist. (Belg. P. 416 225 vom 24/6. 1936, Ausz. veröff. 4/11. 1936. Luxemburg, Prior. 24/6. 1935.) ALTPETER.

I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges., Frankfurt a. M., *Binden, Pflaster, Bandagen u. dgl. mit klebender Oberfläche*, deren Klebstoff polymere Vinyläther enthält. Z. B. 5,5 (Teile) Dammar u. 4 Kolophonium in 30 Lackessenz (I) lösen, filtrierte Lsg. zu einer Lsg. von 5 polymerem Vinylisobutyläther in 7,5 I zugeben. Diese Mischung mit einem Gemisch aus 5 ZnO, 4 I u. 15 Wollfett vermengen, M. zum Bestreichen von appreturfreiem Shirting verwenden. (F. P. 811 222 vom 23/9. 1936, ausg. 9/4. 1937. D. Prior. 1/10. 1935.) ALTPETER.

Bruno Lederer, Wien, *Biologisch und therapeutisch wirksame Textilien und Leder*. Vgl. F. P. 796 046; C. 1936. II. 1973. Nachzutragen: Ein zu färbendes Schafwollgarn wird vorher in eine Al-Beize gebracht, deren Al-Acetat vorher als 10%ig. Lsg. mit Hg-Dampflampe bestrahlt wurde. — Baumwollgarn wird in ammoniakal. $AgNO_3$ -Lsg. getränkt, dann mit warmer HCHO-Lsg. behandelt, leicht angeschwemmt, getrocknet u. dann mit Hg-Licht bestrahlt. — Wäsche aus Stoffen mit bestrahltem Metall soll bei längerem Tragen besonders zarte reine Haut bewirken. (Oe. PP. 149 105, 149 106 vom 9/10. 1934, ausg. 10/4. 1937.) ALTPETER.

A. Kremel, Adler-Apotheke, Wien, *Formbare Masse für zur Einführung in Körperhöhlen geeignete Bougies, Zäpfchen u. dgl.*, enthaltend Koll., wie Gelatine (I), Fettstoffe mit F. unterhalb Körpertemp., W., Glycerin (II), Kakaobutter (III). Z. B. 8 (Teile)

„Cehasol“ in 12 I, 24 W., 58 II lösen, dazu 11 Wachs in 48 III, Mischung bei höchstens 60° unter Zugabe von 1 *Lecithin* emulgieren, in Zinnformen gießen, 3 Tage bei 1—2° aufbewahren. — 18 *Milchsäure* in 40 I in 60 W. u. 82 II einmischen, dazu Schmelze aus 127 III, 32 Bienenwachs u. 1 Cetylalkohol. (Oe. P. 149 187 vom 28/9. 1934, ausg. 10/4. 1937.)

ALTPETER.

Farmaceutyczne Zakłady Przemysłowe Aleksander Wieniewicz, Warschau, *Herstellung von Azo- und Diazoverbindungen* mit einer oder mehreren Sulfamidgruppen, dad. gek., daß man erstere Verbb. nach Einführung einer oder mehrerer Sulfongruppen mit Harnstoff oder dessen Derivv. schm., die Schmelze in W. löst u. mit einer mineral. oder organ. Säure versetzt, wobei das Sulfamidsalz der angewandten Azo- oder Diazo-verb. ausfällt. Auf diese Weise wurde das *HCl-saure Salz des Helianthinsulfamids*, des *p-Aminoazobenzolsulfamids* u. des *Chrysoidinsulfamids* hergestellt. Die erhaltenen Verbb. dienen als *Heilmittel gegen Streptokokken*. (Poln. P. 24 167 vom 21/3. 1936, ausg. 25/1. 1937.)

KAUTZ.

Azodal Co. Inc., übert. von: **Alexander T. Maximoff**, Mailand, *2,4-Diaminoazobenzolhydrochlorid* (I). Beim Kuppeln von *m-Phenylendiamin* mit diazotiertem *Anilin* bei Abwesenheit von freier HCl erhält man eine violett gefärbte Modifikation von I. Diese sowie die gewöhnliche schwarz gefärbte gehen beim Behandeln mit konz. HCl in eine rot gefärbte Modifikation über. Die rote u. violette Form dienen als *baktericide Mittel*. (A. P. 2 053 095 vom 19/12. 1932, ausg. 1/9. 1936.)

NOUVEL.

Gesellschaft für Chemische Industrie in Basel, Basel, Schweiz, *Cyclische Amine*. In weiterer Ausbildg. des Verf. des Hauptpatentes werden *Tetradecamethylenimin*, F. 43°, Kp._{0,1} 97—98°, Hydrochlorid, F. 158—160°, u. *Tridecamethylenimin*, Kp._{0,1} 90°, Hydrochlorid, F. 148°, hergestellt, indem man reaktionsfähige Ester der Aminoalkohole HO·(CH₂)₁₄·NH₂ bzw. HO·(CH₂)₁₃·NH₂, z. B. die *Hydrobromide von 1-Brom-13-amino-tridecan* bzw. *1-Brom-14-aminotridecan*, in verd. Lsg., zweckmäßig in Ggw. von säurebindenden Mitteln, erwärmt. — *Therapeut. Verwendung*. (Schwz. PP. 188 237 u. 188 238 vom 25/11. 1933, ausg. 1/3. 1937. Zus. zu Schwz. P. 178 897; C. 1936. I. 5592.)

DONLE.

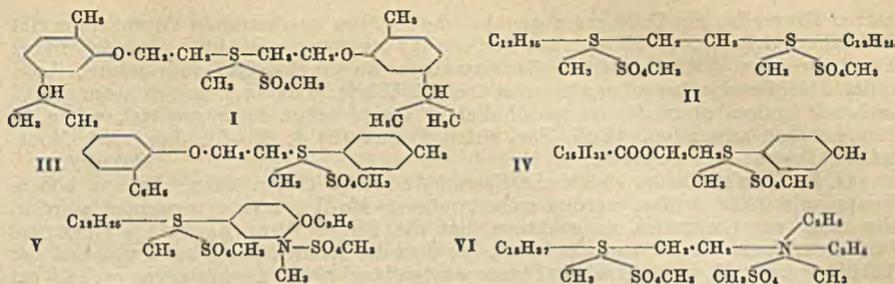
Schering-Kahlbaum A. G., Berlin, *1-Trichlor-2-äthoxy-2-acetomercuriäthoxyäthan* (I) durch Einw. von *Mercuriacetat* (II), *Chloral* (III) u. *Äthylen* (IV) in Ggw. von *Alkohol*. — 294 (g) III werden unter Köhlen mit 92 A. vermischt u. nun 256 II u. 264 HgO zugegeben. Hierauf leitet man IV-Gas ein. Beim Erhitzen nimmt das Rk.-Gemisch innerhalb 20 Min. 55 IV auf. Man erhält das I in Form eines dickfl., farblosen Sirups. — Die Verb. dient für *Desinfektionszwecke*. (Schwz. P. 187 423 vom 25/9. 1935, ausg. 1/2. 1937. D. Prior. 29/9. 1934.)

SCHWECHTEN.

Harpic Mfg. Co. Ltd., London, *Desinfektionsmittel*. Vgl. E. P. 362 363; C. 1932. I. 1864. Man kann auch ein Gemisch von 90% KNO₃ u. 10% Al₂(SO₄)₃ 2—3 Stdn. auf 220—230° erhitzen. (It. P. 301 582 vom 31/8. 1931. E. Prior. 1/9. 1930.)

ALTPETER.

Chemische Fabrik von Heyden Akt.-Ges., Dresden-Radebeul, *Desinfektionsmittel*, bestehend aus Sulfoniumverb. der Zus. Y·S(R)(X)·Z, wobei Y u. Z = offenkettige oder ringförmige Reste, R = aliphat. oder araliphat. Rest, Y = saurer Rest oder Halogen. — (Im folgenden M = methylsulfoniummethosulfat.) *Diisooctyl-M*, farblos, dickes Öl, erhältlich aus *Diisooctylthioäther* (Kp.₁₄ 166—168°) u. *Dimethylsulfat*. — *Didodecyl-M*, aus Ä. farblose Krystalle. — *Dicaprinsäureester des Di-(β-oxo-äthyl)-M*, (C₆H₁₃COOCH₂CH₂)₂S·(CH₃)(SO₂CH₃), F. 49—50°, aus dem *Dicaprinsäureester des Thiodiglykols* vom F. 45—46°. — *Di-β-(o-phenylphenoxy)-äthyl-M*, F. 157—158°, aus dem *Di-o-phenylphenoxyäthylthioäther* vom F. 77—78,5°. — *Di-β-(2-methyl-5-isopropylphenoxy)-äthyl-M*, Zus. I, F. 105—106°, sowie die isomere *5-Methyl-2-isopropyl-verb.*, F. 65—66°. — *Didodecylmethyläthylendisulfoniumdimethosulfat*, Zus. II, F. 155 bis 156°, aus *Äthylendidodecylthioäther* vom F. 52—54°. — *Octodecylmethylsulfoniummethosulfat*, F. 98—99°, aus *Octodecylmethylthioäther* vom Kp.₁₃ 210—215°. — *Dodecylbutyl-M*, Öl, aus *Dodecylbutylthioäther* vom Kp.₁₂ 176—183°. — *Dodecylbenzyl-M*, F. 70 bis 71°, aus *Dodecylbenzylthioäther* vom Kp.₁₃ 222—225°. — *Isooctylphenyl-M*, in W. leichtlös. Öl, aus dem Thioäther vom Kp.₁₅ 149—151°. — *Dodecylphenyl-M*, F. 36 bis 37°. — *Tetradecylphenyl-M*, F. 55—56°. — *Cetylphenyl-M*, F. 66—67°. — *Octodecylphenyl-M*, F. 72—73°. — *Cetyl-o-tolyl-M*, F. 60—61°. — *Cethyl-p-tolyl-M*, F. 80 bis 81°. — *Cetyl-α-naphthyl-M*, F. 60—61°. — *β-(o-Phenylphenoxy)-äthyl-p-tolyl-M*, Zus. III, F. 128—129°, aus dem Thioäther vom F. 66—67°. — *β-Palmitoxoäthyl-p-tolylsulfoniummethosulfat*, Zus. IV, F. 54—55°, aus dem Thioäther vom F. 60—61°. — Verb. V aus *2-Äthoxy-5-dodecylthiopyridin* (Kp._{0,05} 182—188°) u. 2 Moll. Dimethylsulfat.



— Verb. VI, aus *Octodecyl-β-diäthylaminoäthylthioäther*, Kp._{0,05} 211—212°, ist ein gelbliches Pulver. — Die Verbb. wirken gegen Colibacillen u. dergleichen. (F. P. 810 437 vom 2/9. 1936, ausg. 22/3. 1937. D. Prior. 7/9. 1935.) ALTPEYER.

Alessandro Bernardi, *Tecnica farmaceutica. Con appendice della legislazione vigente.* Bologna: N. Zanichelli. 1937. (XIV, 731 S.) 8°. L. 80.

Ernst Gardemin und Hans Weitkamp, *Die Heilkräuterfibel. Handb. zur Erkennng. und Heil-anwend. d. Heilkräuter.* Berlin-Schildow: Falken Verl. 1937. (80 S.) 4°. M. 7.80.

Heinrich Kliewe, *Leitfaden der Entseuchung und Entwesung. Ein Hilfsbuch f. Desinfektoren, Ärzte u. Fürsorgestellten.* Stuttgart: Enke. 1937. (VII, 97 S.) 8°. M. 2.80; Lw. M. 3.80.

G. Analyse. Laboratorium.

F. Braby, *Edelmetalle im Laboratorium.* (Vgl. C. 1936. II. 1209.) Überblick über die in Laborr. verwendeten Pt-Legierungen (Tiegel, Schalen, Elektrolysegeräte usw.) u. ihre Pflege. Als Reinigungsmittel werden empfohlen Al_2O_3 u. MgO , ferner Silbersand von höchstem Feinheitsgrad. (Chem. Age 36. 369—70. 24/4. 1937.) R. K. MÜLLER.

J. Wilson, *Austauschbare Glasverbindungsstücke mit Kegelschliff.* Überblick über den Anwendungsbereich von Schliffverbb. u. die Vorteile der Schliffnormung. (Chem. Age 36. 371. 24/4. 1937.) R. K. MÜLLER.

E. O. Schulz, *Die einfachen Volumenmeßgeräte aus Glas.* Ausführliche Behandlung des Zweckes u. der Aufgaben der verschied. Ausführungsarten von Meßkolben u. -flaschen, Pipetten, Büretten u. Gasmeßröhren (auch der Herst. der Büretten) sowie Beschreibung des Ausmessens, Teilens, Schreibens, Ätzens u. Einfärbens der Meßgeräte. Einzelheiten u. zahlreiche Abb. im Original. (Glas u. Apparat 18. 53—55. 63—65. 74—77. 83—84. 25/4. 1937. Neuhaus a. R.) ECKSTEIN.

—, *Die Temperaturmessung mit Pyrometern.* Beschreibung einiger Pyrometer-typen der Firma BOWEN INSTRUMENT CO. Ein neues Gerät „Pyroreg“ mit eingebauter Photozelle ermöglicht eine wesentlich genauere automat. Temp.-Regelung als ein potentiometr. arbeitendes Gerät; das Gerät kann auf verschied. Temp.-Bereiche eingestellt werden. (Chem. Age 36. 360. 24/4. 1937.) R. K. MÜLLER.

Mitsugu Tanaka und Kiyoshi Okada, *Über den durch Wärmeleitung verursachten Fehler bei Thermoelementen und über ein neues Dreierthermoelement für Präzisions-temperaturmessungen.* Die Bedeutung der Wärmeleitung als Fehlerquelle bei n. Thermo-elementen wird erörtert u. ein neues Thermoelement beschrieben, bei dem dieser Fehler korrigiert oder kompensiert werden kann. Theorie, sowie Herst. u. Eichung derartiger Thermolemente, bei denen z. B. 1 Kupferdraht an zwei heißen Lötstellen mit zwei Konstantandrähten verbunden ist, werden ausführlich besprochen. Einzelheiten vgl. Original. (Res. electrotechn. Lab. [Tokyo] No. 404. 1—82. Febr. 1937. [Orig.: engl.]) WAGNER.

J. F. Durand, *Über die Kryoskopie im Campher.* Die Grundlagen der Kryoskopie in Lösungsmitteln von hoher kryoskop. Konstante werden eingehend besprochen. Die von RAST (Ber. dtsh. chem. Ges. 55 [1922]. 1051) angegebene Mikrometh. zur Best. des Mol.-Gew. in geschmolzenem Campher ist mit verschied. Fehlern behaftet; die angegebenen Konz. sind zu groß, die kryoskop. Konstante des Camphers ist nicht, wie RAST annimmt, 400, sondern ca. 500 (vgl. JOUNIAUX, Bull. Soc. chim. France [4] 11 [1912]. 722. 933). Andererseits ist die von DULOU (THÈSE [Bordeaux 1934], S. 79) an der Meth. von RAST geübte Kritik unberechtigt. Vf. empfiehlt folgendes Verf.: Man erhitzt ca. 0,1 g Campher mit 0,004 g (oder etwas mehr) Substanz in einem nahezu capillaren Röhren u. ermittelt an einem in $1/10^0$ geteilten Thermometer den F. der

letzten Krystalle; die Differenz gegenüber dem F. des angewandten Camphers ergibt die F.-Erniedrigung. Die Wägungen sind auf 0,1 mg genau auszuführen, als Kryoskop. Konstante wird 500 eingesetzt. Bestimmungen an Naphthalin, Pikrinsäure, Acetanilid, Trichlortrijodbenzol ergeben fast theoret. Werte. Das Verf. läßt sich sinngemäß auch auf andere oberhalb der gewöhnlichen Temp. schm. Lösungsmittel, wie z. B. Camphenilol, anwenden. (Bull. Soc. chim. France [5] 4. 67—71. Jan. 1937. Montpellier, Faculté des Sciences.)

OSTERTAG.

G. D. Lamb, *Einige elektrische Spezialöfen*. Für elektr. Öfen, die auf höhere Temp. als 1400° erhitzt werden sollen, müssen Mo-Heizdrähte verwendet werden. Um diese vor Oxydation zu schützen, hat die Firma WILD-BARFIELD ELECTRIC FURNACES LTD. einen Ofen entwickelt, bei dem die Heizwicklung, auch während der Abkühlung, mit H₂ umspült wird. Ferner werden beschrieben Drehöfen von ca. 12,5 cm Weite u. Öfen für höhere Temp., die mit rekryst. Carborund erhitzt werden. Für niedrige Temp. (bis 300°) eignen sich Al-Öfen. (Chem. Age 36. 373. 24/4. 1937.) R.K.MÜ.

—, *Moderne Destillationsmethoden für das Laboratorium. Neue Apparate für analytische Arbeiten*. Beschreibung neuer Geräte der Firma GRIFFIN & TATLOCK, LTD. für die W.-Best. in Stoffen pflanzlichen Ursprungs, Extraktion u. Best. äther. Öle. (Chem. Age 36. 364. 24/4. 1937.) R. K. MÜLLER.

T. H. Messenger, *Saccharose als Standardsubstanz zur Feststellung absoluter Viscositätswerte*. Über die Verwendbarkeit von Saccharoselsgg. als Standardkalibrierfl. zur Best. von Viscosimeterkonstanten, um die Meßresultate in absol. vergleichbaren Viscositätswerten (Centipoisen) ausdrücken zu können. (J. Res. Ass. Brit. Rubber Manufacturers 5. 25—35. 1936.) RIEBL.

A. A. Clark und **H. J. Hodsman**, *Ein Viscosimeter für Stoffe mit hoher Viscosität*. Vff. entwickeln einen neuen App., der sich speziell für die Messung hoher Viscositäten eignet, mit dem aber auch kleine Beträge bestimmt werden können. An einem Torsionsdraht hängt ein zylindr. Kern, der sich mit geringem Spiel in einem festen Zylinder drehen kann. Die App. befindet sich in einem Thermostaten, der für die hier sehr wichtige Temp.-Konstanz sorgt. Bei der Messung wird der Torsionsdraht im oberen Aufhängepunkt um 90° verdreht u. die zeitliche Abhängigkeit der Drehung des Zylinderkernes verfolgt. Die Viscosität läßt sich hieraus bestimmen, indem man die Drehgeschwindigkeit durch die Fadendrehung dividiert u. mit den App.-Konstanten multipliziert. Es werden einige Meßresultate angegeben, bei denen die Viscositäten zwischen 50 u. 5·10⁶ Poisen liegt u. einige Beispiele für die gute Reproduzierbarkeit gezeigt. Der App. wurde von Vff. bes. für die Messung an verschied. Teer- u. Pechsorten entworfen. (J. Soc. chem. Ind. 56. Trans. 67—70. Febr. 1937. Leeds, Univ.) K. HOFFMANN.

R. C. Brimley, *Automatische Regelvorrichtung für Gasströme unter mäßig vermindertem Druck*. Der wichtigste Teil der Anordnung besteht aus einem 6 cm langen, schwach geneigten Glasrohr, das in der Längsrichtung durch ein Diaphragma (Glasfilter) in 2 Rohrhälften geteilt ist. Die untere Hälfte ist zu etwa $\frac{1}{3}$ mit Hg gefüllt, das durch ein U-Rohr mit einem offenen Hg-Behälter in Verb. steht. Beim Ansaugen des Gases durch die obere Hälfte des Rohres verändert sich die Hg-Menge u. verursacht damit gleichbleibenden Druck. Einzelheiten u. Abb. im Original. (J. sci. Instruments 14. 102—03. März 1937. Cambridge, Low Temperature Res. Stat.) ECK.

Pierre Jaquet, *Über den Wert der mikroskopischen Methode für das Studium der Struktur elektrolytischer Niederschläge*. Im Gegensatz zu anderen Forschern vertritt Vf. den Standpunkt, daß die mkr. Meth. für das Studium elektrolyt. Ndd. bes. geeignet ist, u. daß nur sie die völlige Erforschung der Struktur von Nd. u. Oberfläche des Grundmaterials gestattet. (C. R. hebd. Séances Acad. Sci. 204. 1320—22. 3/5. 1937.) WAGNER.

K. S. Weaver, *Die Berechnung von Filtern zur Änderung der Farbtemperatur von Lichtquellen*. Vf. teilt Berechnungen mit, aus denen der Dichteverlauf für ein Farbfilter erhalten werden kann, das die Energie eines schwarzen Strahlers der Temp. T_1 in die eines schwarzen Strahlers der Temp. T_2 zu verwandeln erlaubt, u. zwar nach dem Gesamtbetrag der Energie wie nach der Energieverteilung. (J. opt. Soc. America 26. 339—42. Sept. 1936. Rochester, N. Y., USA, Codac Res. Labor.) WINKLER.

A. A. Frost, **D. W. Mann** und **O. Oldenberg**, *Zum photometrischen Vergleich von Absorptionslinien*. Nach dem in den meisten Fällen gültigen BEERSchen Gesetz besteht ein einfacher Zusammenhang zwischen der Konz. u. der Absorption einer Lösung. Wenn die Absorptionslinien sehr schmal sind, macht die Photometrierung Schwierig-

keiten, da man nicht wie bei Emissionslinien die Spaltweite vergrößern darf. Sind nur relative Konz. zu bestimmen, so läßt sich das photometr. Verf. vereinfachen, wenn man die Erkenntnisse aus der Rotationsstruktur der Banden verwendet. Für jede Temp. läßt sich aus der BOLTZMANNschen Formel die relative Besetzung der verschied. Rotationsquantenzustände bestimmen. In einem vorgegebenen Fall mögen z. B. die Linien mit den Rotationsquantenzahlen 3 u. 5 ein Konz.-Verhältnis von 8:15 darstellen. Wenn nun in einem Spekt. einer verdünnteren Lsg. die 5-Linie nur noch die Intensität der 3-Linie im ersten Spekt. hat, so verhalten sich die Konz. der beiden Lsgg. wie 15:8. Die beiden zu vergleichenden Spektren werden mit einem Vgl.-Mikroskop betrachtet. Durch Verschieben der beiden Beleuchtungslampen wird zunächst auf gleiche Untergrundhelligkeit eingestellt. Mit dem Gerät können natürlich auch Emissionslinien miteinander verglichen werden. (J. opt. Soc. America 27. 147 bis 149. April 1937. Evanston, Ill., USA, Northwestern Univ. u. Cambridge, Mass., USA, Harvard Univ.)

WINKLER.

L. G. Hoxton und D. W. Mann, *Ein Spektrenkomparator für die unmittelbare Ablesung von Wellenlängen und Wellenzahlen*. Es ist in verhältnismäßig einfacher Weise möglich, eine mechan. Einrichtung zu bauen, bei der die durch eine Einstellung zweier miteinander gekuppelter Skalen auf diesen abgeschnittenen Strecken der Bedingung genügen, $s_1 \cdot s_2 = k$. Diese Beziehung stimmt mit der HARTMANNschen Dispersionsformel überein, die eine Verknüpfung der Wellenlängenwerte u. Abstände von Spektrallinien liefert. Durch Hinzunahme zweier beweglicher Teile zu einem n. Komparator: einem auf Kugel laufenden Plattenwagen u. einem Mechanismus zum Übertragen der Bewegung zwischen dem Plattenwagen u. dem durch die Spindel beförderten Hauptwagen, ist es möglich, einen Komparator so auszurüsten, daß an der Skala des Hauptwagens unmittelbar Wellenlängen oder Wellenzahlen abgelesen werden können. In der näher beschriebenen Ausführungsform ist als Übertragungsmechanismus ein Winkelhebel gewählt worden, dessen Drehpunkt relativ zu den beiden Wagen festliegt. Das Gerät eignet sich für die Ausmessung von Gitterspektren u. von prismat. Spektren. (J. opt. Soc. America 27. 150—54. April 1937. Univ., Virg., USA, Univ. Virg., u. Cambridge, Mass., USA, Harvard Univ.)

WINKLER.

C. J. Payne, *Das Spektrometer und die Messung von Brechungsindices*. Die Anschaffung eines Spektrometers durch die gemmolog. Abteilung des Chelsea Polytechnikums nimmt Vf. zum Anlaß, den Aufbau u. die grundsätzliche Wrkg.-Weise des Gerätes sowie das Vorgehen bei der Best. des Brechungsindex eines Glasprismas nach der Meth. der Minimalablenkung zu beschreiben. Auf die Schwierigkeiten bei gleichartigen Messungen an Schmucksteinen: schlechte Flächenbeschaffenheit, ungünstige Prismenwinkel, unbekante Orientierung der angeschliffenen Fläche zu den opt. Achsen bei doppelbrechenden Steinen wird hingewiesen. (Gemmologist 6. 207—18. April 1937.)

WINKLER.

P. de la Cierva und L. Rivoir, *Chemische Analyse mit Röntgenstrahlen*. I. Mit einem Drehkristallspektrographen nach SIEGBAHN werden die für die Erzielung größter Empfindlichkeit günstigsten Bedingungen der Röntgenunters. angestrebt. In einem elektrolyt. erhaltenen Zn-Nd. kann röntgenograph. Ni in einer Menge von $1 \cdot 10^{-6}$ g nachgewiesen werden. Für die quantitative Analyse wird die Best. des Schwächungskoeff. an mehreren übereinanderliegenden Filmen als photograph. Korrekturmaßnahme empfohlen. Mit dieser Meth. wird die Mn-Konz. in einem Stahl bestimmt. (An. Soc. españ. Física Quím. 34. 770—78. Juli/Aug. 1936. Madrid, Nat.-Inst. f. Physik u. Chemie.)

R. K. MÜLLER.

J. Palacios, P. de la Cierva und L. Rivoir, *Photometrische Messungen der Reflexion der Röntgenstrahlen*. IV. Vergleich sehr verschiedener Intensitäten. (III. vgl. C. 1935. I. 3514.) Vff. entwickeln im Anschluß an PIÑA DE RUBIES (C. 1935. I. 2852) ein Verf. zur Intensitätsbest., bei dem die Schwärzungskurven auf drei übereinanderliegenden Filmen photometr. aufgenommen u. aus diesen die Schwächungskoeff. der Filme für die verschied. Wellenlängen ermittelt werden. — Eine neue Anordnung zur Konstanthaltung der Spannung in offenen Röntgenröhren wird beschrieben, bei der der Umformer für die Drahtheizung den Strom nach einer Selbstinduktion entnimmt u. bei höherer Stromentnahme des Uniformers der Spannungsabfall in der Selbstinduktion zunimmt, so daß der Heizstrom geschwächt wird. (An. Soc. españ. Física Quím. 34. 743—47. Juli/Aug. 1936. Madrid, Nat.-Inst. f. Physik u. Chemie.)

R. K. MÜLLER.

—, *Colorimetrische Bestimmungen*. Bericht über neuere Anwendungsgebiete u. bes. Zusatzgeräte zu dem „Lovibond Tintometer“ des BRITISH DRUG HOUSE bzw. der TINTOMETER LTD. u. die neue Phosphatascprobe bei pasteurisierter Milch nach KAY u. GRAHAM (C. 1935. II. 3317). (Chem. Age 36. 370. 24/4. 1937.) R. K. MÜLLER.

A. Thiel, *Grundlagen und Anwendungen der Absolutcolorimetrie*. 15. Mitt. Die jüngste Entwicklung des Absolutcolorimeters, insbesondere seine Ausrüstung mit streng monochromatischer Beleuchtung. (14. Mitt. vgl. C. 1937. I. 936.) 1. Vorr. zur Beleuchtung mit weißem Licht. — Um eine Erwärmung des Colorimeters durch die übliche Niedervoltlampe zu vermeiden, wird ein gegen Wärmeleitung isolierendes Zwischenstück zwischen die Lampenfassung u. den Kopfteil des Beleuchtungsansatzes eingefügt. Verwandt wurde ein 4 cm langes, zur Ventilation mit Löchern versehenes Rohr aus „Turbonit“, das die Wärmeleitung fast vollkommen beseitigt. — Das aus dem Kondensator austretende Lichtbündel ist prakt. parallel. Als Kondensator dient eine klare, achromat. Linse. Der dadurch erzielte Lichtgewinn ist so groß, daß man für gewöhnlich mit der ohne Überlastung brennenden Lampe (< 6 Amp.) auskommt. — 2. Vorsatzeinrichtung zur Erzielung größerer Schichtdicken. — Vorr., die jede beliebige Schichtdicke bis zu 300 mm zu untersuchen gestattet. Einzelheiten im Original. — 3. Monochromat. Beleuchtung mit Hilfe einer Hg-Dampflampe. — Als Lampenform hat sich die Fadenlampe (HERAEUS) bewährt; der Hg-Bogen brennt ruhig u. stellt sich nach kurzer Zeit auf 0,12—0,14 Amp. ein. Die Wärmeentw. ist sehr gering. — Als Lichtfilter dienen Sätze aus SCHOTTschen Farbgläsern, ihre Anordnung u. Zweckmäßigkeit sind aus dem Original zu ersehen. — 4. Auch die Anordnung von Bechern u. Stäben zur Vermeidung veränderlicher Lichtzerstreuung ist im Original ausführlich beschrieben u. abgebildet. (S.-B. Ges. Beförd. ges. Naturwiss. Marburg 71. 87—93. 1937.) ECK.

a) Elemente und anorganische Verbindungen.

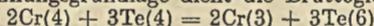
Wilhelm Jander und Alfred Krieger, *Die Bestimmung des Sauerstoffgehaltes in Metallen*. Vff. beschreiben eine Analysenmeth. mit der bei geringen Metallmengen (0,5—1 g) innerhalb kurzer Zeit (ca. 1½ Stdn.) die in dem Metall gelösten Mengen O₂ bestimmt werden können. Zu dem Zweck wird das von R. SCHERER, P. OBERHOFFER (vgl. C. 1926. I. 448) ausgearbeitete Wasserstoffred.-Verf. dahin abgeändert, daß das bei der Behandlung des geschmolzenen Metalls mit H₂ entstandene W. nicht nach Adsorption mit P₂O₅ gewogen, sondern im Dampfzustand durch Druckmessung bestimmt wird. — Die zur Best. nötige App. u. die Analyse werden ausführlich beschrieben. Das ausgearbeitete Verf. ist bei allen Metallen anwendbar, deren Oxide sich durch H₂ reduzieren lassen. Es ist demnach nicht verwendbar bei Anwesenheit von MnO bzw. Cr₂O₃. (Z. anorg. allg. Chem. 232. 57—60. 16/4. 1937. Frankfurt a. M., Univ., Inst. f. anorgan. Chem.) E. HOFFMANN.

W. D. Djatschkow und L. P. Sajzewa, *Über die jodometrische Bestimmung der Sulfide in Cyanidlösungen*. Lösl. Sulfide können in Ggw. von CN' durch Rk. mit a.-gesäuerter J-Lsg. u. nachfolgende Titration des J-Überschusses mit Na₂S₂O₃ schnell u. genau bestimmt werden. Als Lsgg. dienen 0,1-n. J-Lsg., HCl (1:4), 0,11-n. KCN-Lsg., 0,094-n. Na₂S-Lsg. u. 0,102-n. Na₂S₂O₃-Lösung. Die in Tabellenform wiedergegebenen Werte liegen innerhalb der üblichen Fehlergrenzen. (Z. analyt. Chem. 108. 326—28. 1937. Leningrad, Inst. f. mechan. Aufbereit. v. Kohle u. Erzen.) ECKSTEIN.

August Mutschin und Robert Pollak, *Indirekte Sulfatitration mit Bariumchlorid unter Anwendung von Natriumrhodizonat (oder Tetrahydroxychinonnatrium) als Indicator in Lösung*. I. u. II. Mitt. (Vgl. C. 1937. I. 1199.) Arbeitsvorschriften: 1. Best. von SO₄' neben NH₄'. Die etwa 50 cem betragende SO₄'-Lsg. wird gegen Methylrot neutralisiert u. mit soviel NH₄Cl versetzt, daß sie mindestens 2% davon enthält. Darauf setzt man 35% Aceton oder A. hinzu, schüttelt nach Zusatz von 2—3 cem 0,2-n. BaCl₂-Lsg. gut durch u. gibt 1 Tropfen Na-Rhodizonatlsg. hinzu (hergestellt durch Lösen einer Messerspitze Na-Rhodizonat in 4 cem W.; der Indicator ist stets frisch zuzubereiten). Der 1. Tropfen überschüssiger BaCl₂-Lsg. färbt sich rot. Nach weiterem Zusatz von 1—1,5 cem Indicatorlsg. tritt die für gute Indication erforderliche Blaufärbung ein. Darauf wird der BaCl₂-Überschuß mit 0,2-n. (NH₄)₂SO₄-Lsg. zurücktitriert. Beim Auftreten einer Orangefärbung schüttelt man gut durch u. titriert tropfenweise weiter. Das Titrationsende ist erreicht, wenn 1 Tropfen einen deutlichen Umschlag von Orange nach Hellgelb hervorruft. — 2. SO₄'-Best. neben Na, K oder Mg. Die Best. erfolgt analog der in Ggw. von NH₄'. Hohe KCl-Konz. erschweren die genaue Erkennung des Titrationsendpunktes. — 3. Bei der SO₄'-Best. neben Ca darf der

Acetonzusatz erst nach dem Fällen mit überschüssigem BaCl_2 vorgenommen werden. Die Verzögerungserscheinungen sind in Ggw. größerer Ca-Mengen besonders groß, so daß gegen Ende der Titration nur sehr langsam titriert werden muß. — 4. In Ggw. von Zn oder Cd muß ein größerer BaCl_2 -Überschuß zugegeben werden (6—8 ccm). Fe ist bei allen SO_4 -Titrationen als $\text{Fe}(\text{OH})_3$ vorher abzuschneiden. Al u. PO_4 dürfen nicht anwesend sein; NO_3 ist vorher mit konz. HCl abzuräumen. (Z. analyt. Chem. 108. 8—18. 309—16. 1937. Brünn, Deutsche Techn. Hochschule.) ECKSTEIN.

R. Lang und **E. Faude**, *Chromatometrische Bestimmung von telluriger Säure in salzsaurer Lösung. Bestimmung von antimonomer oder arseniger neben telluriger Säure.* 1. *Best. des Te(4) in salzsaurer Lösung.* Vf. haben durch Induktionsverss. nachgewiesen, daß die Ursache der Cl-Entw. in der induzierten Oxydation von Cl⁻ durch $\text{CrO}_3 + \text{Te}(4)$ zu suchen ist u. daß sie nach dem Prinzip der „Acceptorverdrängung“ durch Mn(2)- oder Ce(3)-Salze verhindert werden kann. Man läßt überschüssiges Bichromat bei einer Konz. von 10—15% H_2SO_4 , die neben der HCl vorhanden sein muß, in Ggw. von MnSO_4 oder $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3$ auf das Te(4)-Salz 15 Min. einwirken, worauf der Bichromatüberschuß zusammen mit dem entstandenen Mn(3)- oder Ce(4)-Salz ferrometr. zurücktitriert wird. Als Berechnungsgrundlage dient die Bruttogleichung



Die Best. in Br-freier Lsg. erfolgt mit „Ferroin“ oder mit *Diphenylamin-o-carbonsäure* als Indicatoren. Br⁻-haltige Lsgg. werden nach obengenanntem Prinzip behandelt. Einzelheiten der Arbeitsvorschriften im Original. 2. *Best. von As_2O_3 oder Sb_2O_3 neben telluriger Säure.* Ausführliche Wiedergabe der Arbeitsvorschriften nach der $\text{K}_2\text{J}_2\text{O}_8$, KBrO_3 -u. $\text{Ce}(\text{SO}_4)_2$ -Methode. (Z. analyt. Chem. 108. 258—66. 1937. Brünn, Deutsche Techn. Hochschule.) ECKSTEIN.

Helmut Doering, *Zur titrimetrischen Bestimmung kleinster Brommengen bei Gegenwart von Chloriden.* Die Lsg. wird mit 2,0 ccm einer etwa n. NaOCl -Lsg., 4 Tropfen 2-n. HCl u. so viel CaCO_3 versetzt, daß die Fl. milchig getrübt bleibt. Darauf erhitzt man 5 Min. zum Sieden u. gibt tropfenweise 1 ccm einer 20%ig. Na-Formiatlsg. hinzu, erhitzt weitere 5 Min., kühlt gut ab, säuert die Lsg. mit 2—3 ccm 2-n. HCl an u. versetzt mit etwas KJ u. 1 Tropfen 10%ig. NH_4 -Molybdatlsg. (als Katalysator). Die Titration erfolgt mit 0,002-n. $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ -Lösung. Analysendauer etwa 20 Minuten. Erfassungsgrenze: 10 γ Br. — Bei Ggw. von mehr als 1 mg Br ist darauf zu achten, daß CaCO_3 immer im Überschuß vorhanden ist. Den Katalysator läßt man hier weg u. säuert dafür stärker mit HCl an (8 ccm). (Z. analyt. Chem. 108. 255—58. 1937. Freiburg i. Br., Univ.-Kinderklinik.) ECKSTEIN.

Francesco di Stefano, *Bestimmung von Bromiden in Chloride und Jodide enthaltenden Mineralwässern.* Die unmittelbare Behandlung von Br⁻ neben Cl⁻ u. J⁻ enthaltenden Wässern mit Cl_2 -W. kann zu Fehlern führen. Vf. schlägt vor, zunächst J⁻ aus der Lsg. zu entfernen: 120—130 ccm werden mit verd. H_2SO_4 schwach angesäuert u. mit 25 ccm CS_2 u. einigen ccm NaNO_2 -Lsg. energ. durchmischt; dies wird wiederholt, bis die CS_2 -Schicht farblos bleibt. 100 ccm werden in einer Porzellanschale mit 10% K_2CO_3 -Lsg. neutralisiert, bis zum Verschwinden des CS_2 schwach erwärmt u. unter Umrühren mit 1 g K_2CO_3 u. 18—20 ccm Cl_2 -W. zur Trockne eingedampft. Das im Rückstand enthaltene BrO_3 wird nach Lsg. in 100—150 ccm dest. W., Verdünnen auf 400 ccm u. Zusatz von 1 g KJ u. 10 ccm HCl (D. 1,1) mit $\frac{1}{10}$ -n. $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ -Lsg. titrimetr. bestimmt. (Ann. Chim. applicata 26. 515—18. Nov. 1936. Rom, Inst. f. öffentl. Gesundheitswesen.) R. K. MÜLLER.

I. M. Korenman, *Nachweis und Bestimmung von Phosphaten in Gegenwart von Salzen der arsenigen und anderer Säuren.* Der Vf. zeigt, daß 1. die in Reagenzröhren vorgenommene Nephelometrierung von durch Strychnin-Molybdänreagens u. Phosphat gebildeten Trübungen eine Best. von 4—18 γ PO_4 zuläßt, mit einem Mittelfehler von etwa 8%; 2. die nephelometr. Best. geringer Mengen PO_4 befriedigende Resultate auch in Ggw. eines 2—3-fachen Überschusses von AsO_4 liefert; 3. bei Ausführung der Rk. in saurer Lsg. geringe Mengen Phosphat in Ggw. eines vielfachen Überschusses von Salzen der Arsen-, Kiesel- u. a. Säuren nachzuweisen sind. (Chem. J. Sser. B. J. angew. Chem. [russ.: Chimitscheski Shurnal. Sser. B. Shurnal prikladnoi Chimii] 9. 1507—09. 1936. Odessa, Psycho-physiolog. Station.) ROITMANN.

Karl Uhl, *Über die Handhabung des Gutzeitschen Arsennachweises als quantitative Methode zur Reihenuntersuchung.* Die Anordnung besteht aus einem Entw.-Gefäß u. einem oben u. unten offenen Glasrohr, das seitlich ein Loch enthält. Diese bekannte App. ist vom Vf. dahin abgeändert worden, daß das obere Ende des Rohres einen

umgebördelten, plangeschliffenen Rand besitzt, auf dem sich das Hg-Papier leicht mit einem Gummiring anlegen läßt. — Als Reagenspapier dient weiches Filtrierpapier, das mit 5⁰/₁₀ ig. alkoh. HgBr₂-Lsg. getränkt wurde. Erfassungsgrenze 1 γ As. Das HgCl₂ ist um etwa 2 γ unempfindlicher als HgBr₂. Dagegen ist AuCl₃ zu empfindlich. — Vf. empfiehlt, stets 2 oder 3 Analysen derselben Probe mit verschied. Einwaagen vorzunehmen. Blindvers. erforderlich. Feste Stoffe sind zweckmäßig zu lösen, da sich in manchen Salzen Kristallite von As-Verbb. bilden können. (Angew. Chem. 50. 164—65. 20/2. 1937. Wiesbaden-Biebrich, Chem. Werke vorm. H. u. E. ALBERT.) ECKSTEIN.

F. P. Sorkin, *Eine empfindliche Reaktion auf Borsäure*. Der Vf. schlägt eine neue Rk. zum Nachw. kleinster Bormengen vor. Als Reagens dient eine 0,05⁰/₁₀ ig. Lsg. von Carmin in konz. Schwefelsäure. In Ggw. von Borsäure schlägt die Farbe von Rot in Blau um. Bei Anwendung der Tropfenmeth. ist diese Rk. sehr empfindlich. Sie ist bequem anwendbar zum Nachw. des B in Mineralien u. Solen. Ihre Empfindlichkeit beträgt 0,1 γ Bor in 0,03 ml. (Chem. J. Ser. B. J. angew. Chem. [russ.: Chimitscheski Shurnal. Sser. B. Shurnal prikladnoi Chimii] 9. 1505—06. 1936. Zentr. Forsch.-Station für Salzgeochemie.) ROITMANN.

C. S. Piper, *Die Bestimmung des Natriums und Kaliums*. Besprechung der Best. des Na als Na-Uranyl-Zn-(Mg-) Acetat, u. des K als Platinchloriddoppelsalz, Perchlorat u. als Cobaltinitrit. (Austral. Chem. Inst. 4. 18—26. Jan. 1937. Adelaide, Univ.) ECK.

R. Gadeau, *Die Analyse des Reinaluminiums*. 1. Die Fe-Best. wird nach Lösen des Al in verd. HCl, das bei 99,998⁰/₁₀ Al 8—18 Tage dauern kann, u. Vertreiben der freien Säure colorimetr. mit NH₄CNS ausgeführt. Erfassungsgrenze 0,0001⁰/₁₀ Fe. 2. Zur Si-Best. wird das Al in NaOH gelöst, in schwach alkal. Lsg. mit 10 cem 25⁰/₁₀ ig. NH₄-Molybdatslg. versetzt, vorsichtig mit HNO₃ ganz schwach angesäuert u. die Gelbfärbung gegen empir. hergestellte Pikrinsäurelsg. verglichen. Blindvers. erforderlich. Erfassungsgrenze 0,001—0,004⁰/₁₀ Si ± 0,0005⁰/₁₀. 3. Zur Cu-Best. löst man das Al in HCl u. leitet in die abgekühlte Lsg. H₂S ein, wodurch das koll. CuS als Braunfärbung erscheint, die gegen eine empir. Cu-Lsg. verglichen wird. Empfindlichkeit: ± 0,0005⁰/₁₀ Cu. (Ann. Chim. analyt. Chim. appl. [3] 19. 64—68. 15/3. 1937.) ECKSTEIN.

—, *Moderne Verfahren zur Analyse legierter Stähle*. Zusammenstellung der üblichen Methoden zur Best. von Mn, Cr (in nichtrostenden u. C-Stählen), Ti u. Mo. (Chem. Age 36. Metallurg. Sect. 29—30. 1/5. 1937.) ECKSTEIN.

N. J. Chlopin, *Die Methodik der potentiometrischen Bestimmung von Mangan, Chrom und Vanadium in legierten Stählen*. Vf. gibt eine genaue Analysenvorschrift der potentiometr. Best. von Mn, Cr u. V, die auf folgendem Prinzip beruht: die in H₂SO₄ gelöste Probe wird zuerst mit HNO₃, dann mit (NH₄)₂S₂O₈ bei Ggw. von AgNO₃ als Katalysta oxydiert (zu Mangan-, Chrom- u. Vanadinsäure), darauf Mn in schwach-saurer Lsg. mit As₂O₃ potentiometr. titriert [der Überschuß an (NH₄)₂S₂O₈ wird durch Kochen zerstört]; Cr u. V werden dann zusammen mit FeSO₄ potentiometr. titriert, das red. V wieder mit KMnO₄ oxydiert, der Überschuß an KMnO₄ mit Oxalsäure zerstört u. das 5-wertige V mit FeSO₄ potentiometr. bestimmt. Die von ADAMOWITSCH vorgeschlagene Best. von Mn, Cr u. V (C. 1937. I. 1487) wird in verschied. Punkten abgelehnt. (Betriebs-Lab. [russ.: Sawodskaja Laboratorija] 5. 939—42. Aug. 1936. Labor. d. MOLOTOW-Fabr.) v. FÜNER.

R. D. Midson, *Die Bestimmung von Nickel in Erzen*. Es wird ein Verf. vorgeschlagen, bei dem man das Erz in HNO₃ löst, mit H₂SO₄ abraucht, mit W. aufnimmt, zur Entfernung des Cu mit einem Streifen Al-Bleich 20 Min. zum Sieden erhitzt, nach Oxydation von Fe⁺⁺ mit HNO₃ u. Zusatz von Weinsäure u. NH₃ + NH₄Cl mit alkoh. Dimethylglyoximlsg. fällt, auf dem Filter mit heißem W. wäscht, den Nd. mit heißer HNO₃ (1 : 4) löst u. mit einer Lsg. von 19 g NaCN, 2 g AgNO₃ u. 5 g NaOH in 1 l W. unter Verwendung von KJ-Lsg. als Indicator titriert. (Chem. Engng. Min. Rev. 29. 196. 8/2. 1937. Tullah, Tas.) R. K. MÜLLER.

A. Wogrinz, *Die Silberprobe nach Gay-Lussac*. Nach einem kurzen Überblick über die Geschichte der Ag-Probe nach GAY-LUSSAC, deren Bedeutung durch potentiometr. Verf. u. argentometr. Titrations mit Adsorptionsindikatoren stark eingeschränkt ist, wird die in der Praxis gebräuchliche Arbeitsweise mit Erwähnung einzelner üblicher Abweichungen besprochen. Daran schließen sich Erörterungen über die physikochem. Grundlagen u. über die theoret. Fehlergrenzen der Methode. (Metall u. Erz 34. 100—04. 1937. Wien.) WOECKEL.

L. M. Iolsson und **P. O. Ferstater**, *Eine Schnellmethode der Kupferbestimmung in Kupfersteinen*. Die von IOLSSON u. WORONOWA (C. 1937. I. 139) ausgearbeitete

Cu-Best. wird für die Analyse der Cu-Steine daraufhin abgeändert, daß eine Einwaage von 0,25 g angewandt wird, die Probe mit einigen Tropfen angefeuchtet, mit 0,3 g $KClO_3$, 10 ccm HNO_3 (1,4) u. 3 ccm HCl (1,19) versetzt, nach Ablauf der stürm. Rk. eingedampft, mit 5 ccm H_2SO_4 (1 : 1) versetzt, auf dem Sandbad bis zur Entw. der weißen Dämpfe erhitzt u. weiter nach der früher gegebenen Vorschrift verarbeitet wird. (Non-ferrous Metals [russ.: Zwetnyje Metally] 11. 81—85. 1936. Zginzwetmet.)
V. FÜNER.

L. M. Iolsson und P. O. Ferstater, *Schnellbestimmung des Kupfers in den Flotationsendfraktionen und den Schlacken von Kupferschmelzanlagen*. Das früher (C. 1937. I. 131) beschriebene Verf. kann nicht nur auf Cu-Steine usw. (vgl. vorst. Ref.), sondern auch auf Flotationsprodd. u. Schlacken angewandt werden. Für die Ausführung der Analyse in den einzelnen Fällen wird eine Anleitung gegeben. (Non-ferrous Metals [russ.: Zwetnyje Metally] 11. Nr. 5. 107—09. Juni 1936.) R. K. MÜLLER.

b) Organische Verbindungen.

J. Alquier und M. Siro, *Vergleichende Stickstoffbestimmung nach den Methoden von Dumas und Kjeldahl*. Bei geeigneter Ausführung, für die eine Vorschrift angegeben wird, ist das KJELDAHL-Verf. zuverlässig. Das Verf. von DUMAS neigt etwas zu Überwerten. Tabelle über vergleichende N-Bestimmungen in verschied. Stoffen nach beiden Verf. im Original. (Bull. Soc. sci. Hyg. aliment. Aliment. ration. Homme 25. 48—69. 1937.)
GROSZFELD.

Joseph E. Scott und Edward S. West, *Ein vereinfachter Mikro-Kjeldahlapparat*. Beschreibung. Diagramm. (Ind. Engng. Chem., Analyt. Edit. 9. 50. Portland, Univ. of Oregon.)
GROSZFELD.

Pedro Piutti und Dino Dinelli, *Die Mikrobestimmung des Schwefels in organischen Substanzen*. Im Anschluß an ein Makroverf. von GASPARINI (Gazz. chim. ital. 37 [1907]. 426) wird vorgeschlagen, die Mikrobest. von S durch Elektrolyse in rauchender HNO_3 vorzunehmen. Die Elektrolyse wird in einem ca. 2 cm weiten, ca. 10 cm langen, nach oben u. unten verjüngten Gefäß mit eingeschlifftem Stopfen ausgeführt, an dessen unterem Ende die Elektroden mit ca. 7 mm Abstand eingeschmolzen sind. An den Stopfen ist ein Trichter mit Hahn u. ein abwärtsführendes Rohr mit Sicherheitskugel angeschlossen. Die Substanz (6—10 mg) wird in Pastillenform mit rauchender HNO_3 übergossen u., nach Beendigung einer stärkeren Rk., solange elektrolysiert, bis die Lsg. farblos u. klar geworden ist. Der Gefäßinhalt wird dann in einer Porzellanschale mit dunklem Boden mit $BaCl_2$ -Lsg. zur Trockne eingedampft; sodann wird wie üblich verfahren. Gute Ergebnisse haben Vf. mit Thioharnstoffen, Sulfonsäuren, Alkylsulfiden usw. erhalten, nur unvollständige Oxydation (nach 4-std. Elektrolyse) wird bei der Analyse von Sulfonal, Sulfobenzid u. Dinitrothiophen festgestellt. (Gazz. chim. ital. 67. 133—36. März 1937. Rom, Univ., Chem. Inst.) R. K. MÜLLER.

H. R. Kimball und H. H. Wittenburg, *Eine verbesserte Halbmikro- und Mikrocariusbestimmung*. Beschreibung des Verf. zur Best. von Cl u. Br in organ. Verbindungen. Die Probe wird auf gewöhnlicher Analysenwaage auf Ag-Folie abgewogen, die sich in HNO_3 löst u. ermöglicht, daß der Nd. direkt aus dem Bombenrohr in ein Mikrofilterröhrchen gebracht werden kann. Das Bombenrohr wird nach näherer Angabe statt durch Absprengen mit einer Flamme geöffnet, wodurch Verunreinigung des Nd. mit Glasstückchen vermieden wird. Genauigkeit von üblicher Größenordnung. (Ind. Engng. Chem., Analyt. Edit. 9. 48—49. 15/1. 1937. Durham, N. H., Univ. of New Hampshire.)
GROSZFELD.

J. A. Gautier, *Über ein einfaches Verfahren für die Bestimmung von organischem Jod*. (J. Pharmac. Chim. [8] 25. (129.) 145—56. 16/2. 1937. — C. 1937. I. 3525.) LB.

I. Ribas und E. Tapia, *Quantitative Bestimmung von Organomagnesiumverbindungen durch Jodometrie*. Vf. untersuchen die Fehlerquellen der jodometr. Best. von Organomagnesiumverb. (Vers. mit Äthyl- u. Phenyl-Mg-Bromid) nach JOB im Vgl. mit der acidimetr. Meth. von GILMAN. Die beiden Verf. liefern übereinstimmende Ergebnisse (jodometr. im Durchschnitt von 12 Vers. 2% niedriger), wenn bei der jodometr. Best. ein großer Überschub an 11% ig. benzol. J_2 -Lsg. angewandt u. in N_2 -Atmosphäre gearbeitet wird. Der anzuwendende Überschub ist im allg. genügend, wenn auf 1—2 ccm Organomagnesiumverb. 25 ccm benzol. J_2 -Lsg. verwendet werden. (An. Soc. españ. Física Quím. 34. 835—41. Juli/Aug. 1936. Salamanca, Univ., Labor. f. organ. Chemie.)
R. K. MÜLLER.

Donald Milton Smith und W. M. D. Bryant, *Quantitative Bestimmung von Anhydriden der Carbonsäuren*. Die Anhydride der Essigsäure, Propionsäure, n-Heptylsäure, Bernsteinsäure, Glutarsäure, Maleinsäure, Camphersäure, Benzoessäure, Phthalsäure u. Brenzschleimsäure lassen sich glatt durch Titration mit NaOCH_3 -Lsg. nach

$$(\text{R}\cdot\text{CO})_2\text{O} + \text{CH}_3\text{O}\cdot\text{Na} \rightarrow \text{R}\cdot\text{CO}_2\text{CH}_3 + \text{R}\cdot\text{CO}_2\text{Na}$$

titrieren. Als Indicator dient Phenolphthalein oder Thymolblau in Dioxan oder Aceton. Man bestimmt erst durch Titration mit NaOCH_3 den Geh. an Anhydrid + freier Säure, dann durch Titration mit NaOH freie Säure; die Differenz ergibt den Anhydridgehalt. Die Spaltung der Anhydride wird durch Pyridin erheblich beschleunigt. Die Best. wird durch Ester u. beständige Lactone wie Phthalid u. Cumarin nicht gestört, wohl aber auch leicht hydrolysierbare Verbb., wie Glucono- δ -lacton. (J. Amer. chem. Soc. 58. 2452—54. Dez. 1936. Wilmington [Del.], E. I. DU PONT DE NEMOURS & Co.) OG.

S. M. Strepkov, *Eine Mikrobestimmung des Inulins*. Vf. stellt fest, daß Phosphormolybdänsäurereagens (nach FOLIN-WU) nicht mit Maltose, Dextrin, Gummi arabicum, Arabinose u. Pektinstoffen, dagegen mit Saccharose, Raffinose u. *Inulin* reagiert. Daraus ergibt sich die Möglichkeit der Best. von Inulin in Anwesenheit anderer wenig lösl., aber in Alkohol unlösl. Kohlenhydrate. Die ausgearbeitete Meth. beruht darauf, daß Inulin beim Erhitzen mit Phosphormolybdänsäurereagens eine Blaufärbung gibt, die mit KMnO_4 in der Kälte abtitriert wird. (Biochem. Z. 288. 301—02. 12/12. 1936. Samarkand, Univ., USSR.) STENZEL.

c) Bestandteile von Pflanzen und Tieren.

Melville Sahyun und Rolland F. Feldkamp, *Die Zinkbestimmung in biologischem Material*. Das Zn wird aus Pankreas oder Protein (Insulin) mit 4%ig. Trichloressigsäure ausgezogen, der Extrakt über Nacht stehen gelassen u. durch ein hartes Filter filtriert. Nach Zusatz von NH_3 bis zur schwachen Alkalität, von 2-mol. NH_4 -Acetatpufferlsg. ($\text{pH} = 6,0$) u. 1—2 ccm Eisessig wird die Lsg. mit H_2S gesätt., über Nacht stehen gelassen u. zentrifugiert. Den Nd. löst man in 5-n. heißer HCl , dampft zur Trockne, nimmt mit 5 ccm 0,02-n. H_2SO_4 auf, verd. mit 10 ccm u. versetzt mit 1 ccm Phosphatlsg. (50 ccm H_3PO_4 werden mit 10%ig. KOH auf $\text{pH} = 3,0$ gebracht u. die Lsg. auf 1 l verd.). Das Zn wird hierauf nach LANG (C. 1933. II. 418) jodometr. bestimmt. Fe stört nicht, doch ist in Ggw. von größeren Fe-Phosphatmengen mit der Titration des frei gewordenen J etwa 3 Min. zu warten. (J. biol. Chemistry 116. 555 bis 562. Dez. 1936. Detroit, Fred. Stearns Co.) ECKSTEIN.

Joseph R. Spies, *Bestimmung kleiner Mengen Nicotin durch eine Silicowolfram-säuremikromethode*. Beschreibung der Meth., mit der Nicotin in Lsgg. von 0,1—0,5 mg bis auf $\pm 0,002$ mg wiedergefunden wurde. Notwendig ist eine Löslichkeitskorrektur für den Nd., abhängig von Vol. u. Säurekonzentration. Als Veraschungstemp. des Silicowolframs eignet sich 650°, zum Auswaschen des Nd. 0,005-n. HCl , weil bei dieser Konz. die Löslichkeit am geringsten ist. (Ind. Engng. Chem., Analyt. Edit. 9. 46—47. 15/1. 1937. College Park, Md., U. S. Dep. of Agriculture.) GROSZFELD.

S. A. Katz, *Eine Unterscheidungsreaktion zwischen Anabasin-sulfat und Nicotin-sulfat*. Nicotin- u. Anabasin-sulfat kommen als dunkle, sirupähnliche Fll. in den Handel u. sind äußerlich weder nach Geruch, noch nach Farbe zu unterscheiden; die meisten Erkennungsrk. des Nicotins gelten auch für das Anabasin. Neben der SOKOLOWSCHEN Rk. (in Methanol gibt Anabasin mit Kieselfluorwasserstoffsäure einen charakterist., krystallinen Nd., Nicotinlsgg. dagegen bleiben klar) fällt nur die ROUSSINSCHEN Rk. (Z. analyt. Chem. 42 [1903]. 232) für das Nicotin positiv aus: versetzt man die äther. Lsgg. des Nicotins mit dem gleichen Vol. äther. Jodlsg., so entsteht ein Nd. oder eine Trübung u. allmählich bilden sich im geschlossenen Reagensglas lange, rubinrote Nadeln des Perjodids, $\text{C}_{10}\text{H}_{14}\text{N}_2\cdot\text{J}_2\cdot\text{HJ}$; Anabasinlsgg. bleiben klar. (Z. analyt. Chem. 108. 408. 1937. Moskau, Inst. f. Düngemittel u. Schädlingsbekämpf.) SAILER.

William A. Beck, *Ein praktischer Rat für die quantitative Schnellbestimmung von Pflanzenfarbstoffen*. Best. von Chlorophyll, Xanthophyll u. Carotin auf Grund ihrer Absorption (Belichtung mit 500-Wattlampe; Lichtfilter, durchlässig von 400—500 $\mu\mu$; lichtelektr. Zelle) durch jeweiligen Vgl. mit einer Eichkurve (mit Hilfe reiner Substanzen aufgestellt). (Science [New York] [N. S.] 85. 368. 9/4. 1937. Cincinnati, Inst. Divi Thomae.) VETER.

d) Medizinische und toxikologische Analyse.

Ernst Komm und Friedrich Kiermeier, *Über neuere klinische Untersuchungsmethoden*. V. (IV. vgl. C. 1935. I. 2222.) Vff. geben eine eingehende Zusammenstellung

der einzelnen Methoden zur Unters. von Blut u. a. Körpersäften, der speziellen Methoden zur Harnunters. sowie von Kot u. a. Ausscheidungs- bzw. Stoffwechselprodukten. Ausführlicher Literaturnachweis. (Pharmaz. Zentralhalle Deutschland 78. 113—19. 141—46. 11/3. 1937. Dresden.)

KLATT.

Kohn-Abrest und Truffert, *Verfahren für Nachweis und Bestimmung von Alkohol im Leichenblut. Einige Ergebnisse.* Aus 100 ccm Blut wird der A. durch wiederholte Dest. angereichert u. schließlich mit K_2CO_3 abgeschieden. Zugabe einer Spur Phenolphthalein färbt den abgeschiedenen A. rot u. erleichtert die Ablesung des Volumens. Frisches u. fauliges Blut ergab bei dem Verf. keine Abscheidung einer A.-Schicht. (Ann. Méd. légale Criminol. Police sei. 17. 517—27. Mai 1937.)

GROSZFELD.

Karl Wrede und H. Scriba, *Zur Bestimmung der Alkoholkonzentration im Blut nach Heiduschka und Steulmann (abgeänderte Liebesnysche Arbeitsweise).* Die Arbeitsvorschrift von HEIDUSCHKA u. STEULMANN (C. 1936. II. 4148) wurde nachgeprüft, einige Einzelheiten wurden ergänzt. Vff. geben dieser Meth. wegen geringeren Zeitaufwandes den Vorzug vor der Meth. WIDMARKS. (Pharmaz. Zentralhalle Deutschland 78. 267—68. 6/5. 1937. Gießen, Chem. Unters.-Amt für d. Prov. Oberhessen.)

PETSCH.

Bertil Josephson und Gunnar Jungner, *Ein Vergleich einiger Bestimmungsmethoden von Gallensäuren in der Galle und die Verteilung zwischen den verschiedenen Säuren.* Folgende 4 Methoden wurden zu Vgl.-Vers. herangezogen: colorimetr., gasometr., polarimetr. Meth. u. schließlich Schwefelbestimmungen. Die Unters. wurden auf die Gallen verschied. Tierarten (Kaninchen, Meerschweinchen, Hund, Katze, Polarbär u. Walroß) u. auf menschliche Gallen ausgedehnt. Die nach den verschied. Methoden erhaltenen Werte wiesen beträchtliche Differenzen auf. Die größten Unstimmigkeiten zeigte die polarimetr. Methode. (Biochemical J. 30. 1953—59. Nov. 1936. Stockholm, CAROLINE Inst., Chem. Dep.)

MAHN.

Moriz Weiss, *Die Bedeutung des Urochromogens in der pathochemischen Harn-diagnostik.* 8 ccm Harn werden auf das 3-fache verd. u. in 2 Teile geteilt. Zu einem Teil gibt man 3 Tropfen 1%₀₀ig $KMnO_4$ -Lösung. Bei Anwesenheit von Urochromogen entsteht eine kanariengelbe Färbung. (Pharmaz. Mh. 18. 4—6. Febr. 1937.)

PETSCH.

Sarel Daniel Rossouw und Tobias Johannes Wilken-Jorden, *Untersuchungen über den Ursprung des Schwefels in Wolle. II. Eine Cupromercaptidmethode zur Bestimmung von Cystin oder Cystein.* (I. vgl. Onderstepoort Journ. Vet. Sci. An. Ind. 2 [1934]. 361.) Es wird eine Meth. zur Mikrobest. von Cystin in biol. oder Pflanzenmaterial beschrieben (vgl. hierzu auch VICKERY u. WHITE, C. 1933. II. 1402). Das getrocknete Material wird mit der 8-fachen Gewichtsmenge 40%₀ig. H_2SO_4 durch 24-st. Kochen bei 125° hydrolysiert. Aus dem Hydrolysat wird mittels gereinigtem $CuCl$, das in 0,2%₀ HCl enthaltender 25%₀ig. KCl-Lsg. (kleinste Menge) gelöst ist, bei $pH = 3,0$ bis 5,5 (am besten 4,5) u. Raumtemp. das Cystin als Cuprocysteinmercaptid quantitativ gefällt u. darin der Cystingeh. nach der I. c. beschriebenen modifizierten SULLIVAN-Meth. bestimmt. (Biochemical J. 29. 219—24. 1935. Onderstepoort, South Africa, Veterinary Res. Inst.)

PANGRITZ.

M. X. Sullivan und W. C. Hess, *Die Bestimmung von Cystin im Urin.* Es wird eine Abänderung des ursprünglichen Verf. der Cystinbest. von SULLIVAN empfohlen; im Harn sind reduzierende Verb., Puffersubstanzen u. Verb., die mit 1,2-Naphthochinon-4-sulfosäurem Na (I) reagieren, enthalten; außerdem kommen Cystinkomplexe vor, aus denen die Aminosäure bei der Einw. von Säure u. Alkali sowie beim Stehen frei wird. Die Hydrolyse des Harns gibt eine beträchtliche Erhöhung der colorimetr. gefundenen Werte. **Ausführung:** Zu 10 ccm Harn 4 ccm einer 5%₀ig. NaCN-Lsg. in n. NaOH zugeben, rühren, 3 Min. zentrifugieren, wieder rühren u. zentrifugieren. 10 Min. nach der NaCN-Zugabe 7 ccm der überstehenden Lsg. abpipettieren, 2 ccm einer 1%₀ig. Lsg. von I zugeben, 10 Sek. schütteln, 5 ccm einer 10%₀ig. Lsg. von wasserfreiem Na_2SO_3 in 0,5-n. NaOH zugeben, 30 Min. warten, 2 ccm 5-n. NaOH zugeben, schütteln u. nach Zugabe von 1 ccm einer 2%₀ig. Lsg. von $Na_2S_2O_4$ in 0,5-n. NaOH mit 5 ccm einer geeigneten Cystinstandardlsg. + 2 ccm alkal. NaCN-Lsg. vergleichen. *GSH* u. *Homocystin* stören nicht; die störende Wrkg. von *Ascorbinsäure* wird durch die Zugabe von NaCN vermieden. Größere Mengen von Ca-Phosphat im Harn können durch Okklusion eine Erfassung des gesamten Cystins verhindern. Nach dem neuen Verf. wird das Cystin aus Cystinkomplexen mitbestimmt. Die nach ROSSOUW-WILKEN-JORDEN (vgl. vorst. Ref.) erhaltenen Werte fallen etwas zu niedrig aus. (J. biol. Chemistry 116. 221—32. Nov. 1936. Washington, Georgetown Univ.)

BERSIN.

S. Oehlinger, *Mikroskopische Untersuchung der Harnsedimente. I. Nichtorganisierte Sedimente*. Mikrophotographien u. Mikrorokk. der chem. Harnsedimentbestandteile. Zusammenhang zwischen Erkrankungen des Körpers u. Ausscheidungsformen der Harnsäure, Oxalsäure u. a. Salze. (Internat. Fach-Z. Gesamtgebiete Mikroskopie Mikro-Photogr. 1. 15—19. 15/2. 1937.) KLATT.

Ferdinand Zunker, Breslau, *Bestimmung der Dichte einer Teilchenaufschwemmung mittels einer Schwimmwaage (eines Aräometers) und Schwimmwaage zur Dichtebestimmung*, dad. gek., daß man auf die Teilchenaufschwemmung eine klare, durchscheinende Fl. von geringerer D. als derjenigen der Teilchenaufschwemmung in solcher Schichtdicke aufbringt, daß sich in der aufgeschichteten Fl. noch der obere Teil des eigentlichen Schwimmkörpers befindet. — Zeichnung. (D. R. P. 644 592 Kl. 421 vom 2/7. 1935, ausg. 8/5. 1937.) M. F. MÜLLER.

Gebrüder Haake, Medingen b. Dresden, und **Fritz Höppler**, Dresden, *Zähigkeitsmessung gasförmiger und flüssiger Stoffe* durch Best. der Fallzeit einer Kugel in einem mit dem zu untersuchenden Gas oder der Fl. gefüllten Hohlzylinder, dad. gek., daß — 1. der Hohlzylinder in einem konstanten Winkel von prakt. 80° Neigung zur Horizontalen aufgestellt wird. — 2. für verschiedene zähe Fl. u. Gase Kugeln verschied. Größe verwendet werden. (D. R. P. 644 312 Kl. 421 vom 12/11. 1932, ausg. 28/4 1937.) M. F. MÜLLER.

Kurt Schwabe, Kriebstein b. Waldheim, Sachsen, *Messen der Wasserstoffionenkonzentration mit der Glaselektrode* nach der Kompensationsmethode. Es wird eine Glaselektrode in Gestalt eines mit einer Bezugsfl. gefüllten Hohlkörpers verwendet, die nur teilweise in die zu untersuchende Lsg. taucht u. deren darüberliegender Teil der Außenfläche der Elektrode mit der zu untersuchenden Lsg. berieselt wird. — Zeichnung. (D. R. P. 643 624 Kl. 421 vom 31/12. 1935, ausg. 13/4. 1937.) M. F. MÜ.

T. R. Hogness and Warren C. Johnson, *Qualitative analysis and chemical equilibrium*. New York: Holt. 1937. (429 S.) 8°. 2.75.

R. Jonnard, *Réfractométrie interférentielle et structure du sérum*. Paris: Maloine. 1937. (160 S.) 30 fr.

H. Angewandte Chemie.

I. Allgemeine chemische Technologie.

J. T. Dunn, *Die Dienste der Wissenschaft für die Industrie*. Vortrag. (Chem. and Ind. [London] 56. 478—83. 22/5. 1937.) BEHRLE.

René Maire, *Der Kohlenstoff als feuer- und säurefestes Material*. Übersicht. (Céram. [1] 40. 93—98. Juni 1937. Notre-Dame de Briançon, Soc. des Electrodes de la Savoie.) PLATZMANN.

L. Piatti, *Fortschritte auf dem Gebiete der Wiedergewinnung flüchtiger Lösungsmittel*. 4. Mitt. (III. vgl. C. 1936. II. 4243.) Literatur- u. Patentübersicht. (Nitrocellulose 8. 35—37. März 1937. Berlin.) W. WOLFF.

—, *Lösemittelrückgewinnung mittels Aktivkohle*. Beschreibung einer sogenannten „Supersorbon-Anlage“, durch die die Rückgewinnung von Lösemitteldämpfen mittels akt. Kohle in Adsorbent mit anschließender Austreibung durch W.-Dampf, Kondensieren u. Trennen bis zu 98% ermöglicht wird. (AWF-Mitt. 19. 53. Mai 1937.) DREWS.

R. Hermann, *Wärmeübergang bei freier Strömung am waagerechten Zylinder in zweiatomigen Gasen*. Vf. bestimmt auf Grund von Unterss. der Literatur die Abhängigkeit der dimensionslosen Wärmeübergangszahl (Nu) von der GRASHOF-Zahl (Gr) u. der bei größeren Temp.-Unterschieden hinzutretenden Temp.-Kennzahl (Te, ebenfalls dimensionslos). Der Einfl. von Te ist bes. groß bei kleinen Gr-Werten (10^{-4} bis 10^1), wobei für $Te = 0 - 1$ Nu im Mittel um 22% abnimmt. Für das Gebiet größerer Gr-Zahlen (etwa 10^4 bis $3 \cdot 10^8$) werden Geschwindigkeits- u. Temp.-Feld u. Wärmeübergang in guter Übereinstimmung mit der Messung berechnet. Es ergibt sich $Nu = 0,37 Gr^{0,25}$. Ferner werden die bekannten Strömungs- u. Wärmeübergangsverhältnisse an senkrechten Platten mit denen an waagerechten Zylindern verglichen. Der Übergang zur Turbulenz erfolgt an der Platte bei $Gr = 1,0 \cdot 10^5$, am Zylinder bei $Gr = 3,5 \cdot 10^5$, in beiden Fällen bei der gleichen REYNOLDSSchen Zahl der Grenzschichtströmung (etwa 300). Die Wanderung des „krit. Azimuts“ am Zylinder, bei dem die laminare

Strömung in die turbulente umschlägt, wird mit Hilfe von Gr berechnet. (VDI-Forschungsh. 379. 1—24. 1936. Aachen, Techn. Hochsch. u. Leipzig, Univ.) R. K. MÜLLER.

G. Schneider und **W. Kittel**, *Neue Gesichtspunkte für die Konstruktion von Rektifizierböden unter besonderer Berücksichtigung der Werkstoff-Frage*. Als neue Form von Rektifizierböden wird eine Vereinigung mehrerer muldenartig geformter Einzellelemente vorgeschlagen, die sich dachziegelartig überlappen. Das auf einem Muldenboden aufliegende Ende des benachbarten Elementes wirkt als Düse, die als spitzer Giebel ausgebildete dachartige Umlenkvorr. am oberen Rand jedes Elementes als Schaumbrecher. Durch die bei Überfallwehren im Wasserbau bekannte „Auskokkungserscheinung“ wird die Ablagerung mitgeführter Feststoffe an einer Stelle, wo sie stören könnten, verhindert. Die Elemente können u. a. auch aus Al, Kunststoffen oder keram. Massen hergestellt werden, also aus bisher für die Herst. von Rektifizierböden prakt. nicht verwendbaren Werkstoffen. (Chem. Fabrik 10. 41—45. 20/1. 1937. Karlsruhe, Techn. Hochschule, Inst. f. chem. Technik.) R. K. MÜLLER.

Emil Kirschbaum und **W. Quade**, *Ein neues, genaues und einfaches Verfahren zur Bestimmung der Trennwirkung von Austauschböden*. Um für den Idealfall vollkommenen Austausches die Konz. in dem Dampf zu bestimmen, der von einem Verstärkungsboden aufsteigt, wenn die Konz. des Dampfes gegeben ist, der dem gleichen Boden zuströmt, teilen Vf. den Säulenquerschnitt in unendlich kleine Teile auf u. ermitteln rechner. die Trennwirkg. des Austauschbodens. Vf. untersuchen den Verlauf der Fl.-Konz. für verschied. mögliche Strömungszustände (Fl.-Durchmischung, Dampfdurchmischung, gleich- u. gegensinnige Fl.-Führung) u. zeigen an Beispielen, daß das neue Verf. sowohl für die Verstärkungs- als auch für die Abtriebssäule anwendbar ist; allg. kommt es für alle Austauschsäulen in Frage. (Forsch. Gebiet Ingenieurwes. Ausg. A 8. 63—67. März/April 1937. Karlsruhe.) R. K. MÜLLER.

Gesellschaft für Linde's Eismaschinen A.-G., Höllriegelskreuth, und **Georg Alexander Krause**, München, *Zerlegung von Flüssigkeitsgemischen und Lösungen durch Kühlung und Krystallisation* nach dem Verf. des Hauptpat. (vgl. Schwz. P. 180678; C. 1936. I. 5005), darin bestehend, daß die M. von außen so weit gekühlt wird, daß noch ein Kern von nichtgefrorener Fl. übrig bleibt, worauf auch dieser Kern ohne weitere äußere Kältezuführung durch Temp.-Austausch mit dem gefrorenen Teil zum Gefrieren kommt. Z. B. wird zu diesem Zweck eine größere Kältemenge der M. zugeführt als notwendig ist, um die ganze Fl. zum Gefrieren zu bringen. (E. P. 463 845 vom 24/6. 1936, ausg. 6/5. 1937. D. Prior. 10/7. 1935. Zus. zu E. P. 429 474; C. 1936. I. 5571.) M. F. MÜLLER.

I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges., Frankfurt a. M., *Filtrieren von viscosen Schlämmen, steifen oder plast. Dispersionen von Farbstoffen oder Farbstoffzwischenprodd., von Preßkuchen oder dgl. unter Anwendung von raschen Schwingungen*. — Z. B. wird eine Farbstoff suspension, die durch gewöhnliches Filtern auf 20% Feststoffe angereichert wird, durch ein Oscillationsfilter filtriert u. dabei ein Rückstand erhalten, der etwa 50% Feststoffe enthält. (E. P. 463 479 vom 30/9. 1935, ausg. 29/4. 1937. D. Prior. 29/9. 1934.) M. F. MÜLLER.

Wilson & Co., Inc., übert. von: **Herbert M. Gaarder** und **Charles W. Becker**, Chicago, Ill., V. St. A., *Filter zum Reinigen von Gasen, dessen freie Zwischenräume größer sind als die abzuscheidenden Bestandteile, bestehend aus gekräuselten u. ungekräuselten Pferdemenhnen- oder Pferdeschwanzhaaren, Schweinehaaren oder dgl.*, wobei die D. ungefähr 1 Unze pro 100 Kubikzoll beträgt. (A. P. 2 062 090 vom 4/11. 1935, ausg. 24/11. 1936.) E. WOLFF.

Frey Engineering Comp., V. St. A., *Reinigung von heißen Gasen, insbesondere Hochofengasen*. Die heißen Gase werden nach einer teilweisen Sättigung mit W. u. Reinigung derart mit W., das kälter ist als die Gase, behandelt, daß die Temp. dieser Gase bis annähernd zu deren Taupunkt gesenkt wird. Die Gase werden dabei mit dem kalten W. derart in Berührung gebracht, daß ein Nebel entsteht, aus dem sich die feinen Verunreinigungen abscheiden. Abschließend werden die Gase weiter abgekühlt, durch fein verteiltes W. geleitet u. einem Zentrifugalabscheider zugeführt. (F. P. 809 376 vom 6/6. 1936, ausg. 2/3. 1937. A. Prior. 6/6. 1935.) HAUSWALD.

C. F. Burgess Laboratories, Inc., Chicago, Ill., übert. von: **Clifford T. Walton**, Madison, Wis., V. St. A., *Gasreinigung*. Als Filterstoff wird ein nichtmetall., aus einem Faserstoff, z. B. starkem Papier bestehendes, geflochtenes Netzwerk verwendet, das

in hohem Grade Öl zu absorbieren vermag. (A. P. 2 070 073 vom 23/7. 1935, ausg. 9/2. 1937.) E. WOLFF.

Lodge-Cotrell Ltd., Birmingham, England, *Elektrische Gasreinigung*. Die zu reinigenden Gase werden zwischen einer Sammelelektrode u. einer mit Öffnungen versehenen hohlen Sprühelektrode derart eingeleitet, daß sie zunächst einer Fliehkraftwrkg. unterworfen werden, worauf die gereinigten Gase durch die Öffnungen in der Sprühelektrode nach innen abgeführt werden. (E. P. 459 301 vom 5/7. 1935, ausg. 4/2. 1937.) E. WOLFF.

Research Corp., New York, N. Y., übert. von: **Harry A. Wintermute**, Plainfield, N. J., V. St. A., *Elektrische Gasreinigung*. Die zu reinigenden Gase werden in mehreren parallelen Gasströmen durch Elektrofiltereinheiten geleitet, von denen jede mindestens ein Paar Elektroden entgegengesetzter Ladung besitzt, wobei die Ladung im steten Wechsel mit dem hochgespannten Wechselstrom sich derart ändert, daß in dem Augenblick, in welchem die eine Elektrode geerdet ist, die andere an Hochspannung liegt. (A. P. 2 069 692 vom 9/4. 1935, ausg. 2/2. 1937. E. Prior. 16/11. 1933.) E. WOLFF.

I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges., Frankfurt a. M., *Destillation*. Die Rücklauf-Fl. in Dest.-Kolonnen, bes. bei der Dest. eines Gemisches von fl. KW-stoffen, wird durch gleichmäßig u. symm. zur Kolonnenachse verteilte Überläufe über die mit Füllkörper versehenen Kolonnenböden gegen die Mitte derselben hin geführt, wobei gleichzeitig in den Überlaufkästen für eine Reinigung der Rücklauf-Fl. Sorge getragen wird. (E. P. 459 542 vom 11/7. 1935, ausg. 4/2. 1937.) E. WOLFF.

Swenson Evaporator Co., Harvey, Ill., übert. von: **Harold B. Caldwell**, New York, N. Y., V. St. A., *Krystallisieren*. Auf die Innenwand des Verdampferraumes von Vakuumverdampfern wird entweder kontinuierlich oder in bestimmten Zeitabständen eine Fl., z. B. das Lösungsm. der verdampften Lsg. in dünner Schicht aufgegeben, um ein Ansetzen von Krystallen zu verhindern bzw. die gebildeten Krystalle zu beseitigen. (A. P. 2 067 043 vom 25/10. 1933, ausg. 5/1. 1937.) E. WOLFF.

III. Elektrotechnik.

G. M. L. Sommerman, *Eigenschaften von Tränkölen für papierisolierte Kabel*. Kabelisolerieröle verschied. Herkunft u. Herst.-Weise u. deren Mischungen mit Harzen unterschiedlicher Güte werden auf Alterungsbeständigkeit u. Wachsbldg. untersucht, wobei die Änderung der elektr. Eiggg., bes. des Nutzeffekts, das Maß ist. Zwecks leichter Tränkung der Kabel u. geringer Wanderung der Öle im fertigen Kabel sind Öle mit steilem Viscositätsverlauf, also naphthen. Charakters, vorzuziehen. Bei der Alterung sinkt der Nutzeffekt, steigt der dielektr. Verlust. Paraffin. Öle sind im allg. widerstandsfähiger gegen Oxydation als naphthen. Öle, doch lassen sich auch oxydationsfeste naphthen. Öle erzeugen. Der katalyt. Effekt von Metallen auf die Oxydation ist gegenüber paraffin. Ölen größer als gegen naphthen., wobei Cu mehr als Pb, dies wieder mehr als Sn katalysiert. Beim Betrieb werden die Gase in den Hohlräumen der (hier untersuchten, nicht ölgefüllten) Kabel ionisiert u. veranlassen die Ölmoll. durch Ionenstöße zur Isomerisation unter Wachsbldg. u. Gasabspaltung; diese sind bei paraffin. Ölen stärker als bei naphthenischen. Gleichzeitig erzeugt die Gasabspaltung Druck in den Hohlräumen, der das Öl vom Papier zu verdrängen versucht. Die stärkere Wrkg. auf die paraffin. Öle wird durch deren leichtere Spaltbarkeit erklärt. Die Gasionisation beschleunigt die Alterung der Öle, ein „elektrokatalyt. Effekt“, wobei Bldg. eines dunklen Wachses u. starke Erhöhung der dielektr. Verluste auftreten. Durch Zusätze von Harzen, von denen einige allerdings nur unvollständig in den Ölen lösl. waren, werden die Eiggg. der Kabeltränköle in allen Fällen verbessert. Die Oxydationsneigung sinkt, gemessen an der Veränderung des elektr. Nutzeffekts, da die Harze den O₂ ohne Bldg. schädlicher Verb. aufnehmen. Die Wachsbldg. geht zurück, während auf der anderen Seite bei geeigneter Auswahl des Harzes der elektr. Nutzeffekt der frischen Öl-Harzmischung nicht geringer als in reinen Mineralölen zu sein braucht. (Electr. Engng. 56. 566—76. Mai 1937.) SCHMELING.

G. B. Shanklin, *Die Behandlung der Isolation von Hochspannungskabeln mit Kohlendioxyd und Wasser*. Die Räume, in denen papierisolierte Hochspannungskabel imprägniert werden, sind zwar evakuiert, aus techn. Gründen ist das Vakuum jedoch bestenfalls 1—2 mm Hg. Die noch vorhandene Restluft verursacht Oxydation u. bildet Lufträume, die die Isolation schwer gefährden. Der Vf. schlägt zur Vermeidung

dieser Mängel vor, die Kabel nach der Vakuumbehandlung für etwa 1 Stde. in eine CO₂-Atmosphäre zu bringen. Der Rest Sauerstoff im Kabel diffundiert dann in das umgebende CO₂ u. umgekehrt; dann wird erneut evakuiert. Der Prozeß kann in mehrfach angewandt werden. Derart behandelte Kabel zeigen sehr gleichmäßige u. für den Betrieb günstige Eigenschaften. Es kann gezeigt werden, daß sich an der Außenfläche u. Innenfläche der Isolation der Einfl. von Sauerstoff in geringem Maß schädlich geltend macht; den hier vorhandenen Metallen (innen Cu, außen Pb) wird katalysierende Wrkg. zugeschrieben. Messungen an großen Kabellängen zeigen, daß die für die Güte der Kabel maßgebenden Größen (z. B. der Isolationswiderstand) nach der CO₂-Behandlung wesentlich verbessert sind. — Die Messungen der dielekt. Verluste der Kabelisolationen ermöglichen die Best. kleinster Spuren von Verunreinigungen, wenn andere Prüfverf. bereits versagen. So konnte festgestellt werden, daß durch Waschung mit reinem W. die lösl. u. schädlichen Bestandteile des Isolationspapiers bereits einwandfrei beseitigt werden. In Kurven u. Tabellen werden die Beobachtungen, die sich über lange Zeiten erstrecken, im einzelnen dargestellt. (Gen. electr. Rev. 39. 370—72. Aug. 1936. General Electric Co., Central station Dep.) REUSSE.

H. Mönnig, *Gesichtspunkte für die Herstellung von Elektroden aus Steinkohlenmischungen*. Für die Verwendung von Steinkohlen zur Herst. von Elektroden ist wichtig, daß die Ausgangskohlen gut aufbereitet, gegebenenfalls ohne Bindemittelzusatz, jedoch nach Mischung mit Magerungsmitteln (Anthrazit, Magerkohle) verarbeitet werden. Mitteilung der Vers.-Ergebnisse mit verschied. Brennstoffmischungen. Kennzeichnung der Brennbedingungen zur Erzielung brauchbarer Elektroden. (Glückauf 73. 359—61. 17/4. 1937. Bochum, Westfäl. Berggewerkschaftskasse.) SCHUSTER.

R. A. Houston, *Trägheit bei Vakuumphotozellen*. Vf. prüft 2 Vakuumzellen (KMV 6 u. KV 6) der GENERAL ELECTRIC CO. auf ihre Zeitkonstante, indem er die Kathode mit Hilfe eines Drehspiegels während extrem kurzer Zeiten belichtet. Die ersten Abweichungen von der Proportionalität zwischen Lichtmenge u. lichtelektr. Strom stellen sich unterhalb $1,5 \cdot 10^{-6}$ sec ein. Die Verzugszeit für den Start der Elektroden, die der Vf. daraus berechnet, beträgt etwa $5 \cdot 10^{-10}$ sec. (Nature [London] 139. 29—30. 2/1. 1937. Glasgow, Univ.) REUSSE.

Norman R. Campbell, *Trägheit der Vakuumphotozelle*. HOUSTON (vgl. vorst. Ref.) stellte bei der Unters. zweier Photozellentypen der GENERAL ELECTRIC CO. fest, daß die eine Type (KMV 6) trägheitsfrei arbeitet, während die andere (KV 6) eine merkliche Trägheit besitzt. Es wird mitgeteilt, daß KMV 6 hoch evakuiert ist, während KV 6 eine meßbare Menge Wasserstoff von der Sensibilisierung des Kaliums enthält. Unternommene Verss. gestatten nicht zu entscheiden, ob der Unterschied der beiden Zellentypen auf den Gasgeh. beruht, jedoch ist nach Ansicht des Vf. diese Erklärungsmöglichkeit zu beachten. (Nature [London] 139. 330. 20/2. 1937. Wembley, Research Lab. of the Gen. Elec. Comp., Ltd.) BRUNKE.

United States Rubber Co., New York, N. Y., übert. von: **Omar H. Smith**, West Englewood, N. J., V. St. A., *Isolierstoffe*. Papier- oder Gewebefolien werden zunächst mit einer konz. Lsg. eines Polystyrolharzes durchtränkt, gegebenenfalls durch ein Bad aus erhitztem Paraffin oder ohloriertem Naphthalin geleitet, zum Trocknen aufgehängt u. unter Anwendung von Druck u. Hitze zu Schichtkörpern verpreßt. Z. B. wird eine trockene, vorgewärmte Papierbahn zunächst in eine 5⁰/₁₀ig. Lsg. von Metastyrol in CCl₄, dann nach dem Trocknen in eine 10⁰/₁₀ig. Metastyrolsg. eingehängt, getrocknet, in der passenden Größe zugeschnitten u. in der Presse bei 145⁰ miteinander verpreßt. Der Isolierstoff enthält 60 (°/o) Metastyrol u. 40 Papier. (A. P. 2 078 422 vom 29/6. 1934, ausg. 27/4. 1937.) SEIZ.

Siemens-Schuckertwerke Akt.-Ges., Berlin-Siemensstadt (Erfinder: **Ernst Fischer**, Berlin-Lichterfelde), *Thermoplastischer, kautschukhaltiger Isolierstoff für elektrische Kabel*, gek. durch die Verwendung eines von N mindestens prakt. freien Gummis. Dadurch wird die W.-Beständigkeit des Isolierstoffes gesteigert. (D. R. P. 641 225 Kl. 21c vom 16/5. 1931, ausg. 25/1. 1937. Zus. zu D. R. P. 640 630; C. 1937. I. 5103.) H. WESTPHAL.

Union Carbide & Carbon Corp., New York, übert. von: **George W. Heise**, North Olmsted, O., V. St. A., *Element mit Luftdepolarisation u. W.-Aktivierung*. Zwei Zn- u. eine Kohlelektrode sind innerhalb eines festen Elektrolytblocks angeordnet. In einem Nebenraum, der zum Ansetzen der Zelle mit W. gefüllt wird, befindet sich

ein weiterer Elektrolytblock in fester Form, jedoch von höherer Konz. als der erste. Der Elektrolyt enthält KOH oder NaOH für Zellen mit alkal., NaHSO₄ für Zellen mit saurem Elektrolyten. (A. P. 2 077 561 vom 31/3. 1933, ausg. 20/4. 1937.) ROEDER.

Union Carbide & Carbon Corp., New York., übert. von: **George W. Heise**, North Olmsted, und **Erwin A. Schumacher**, Lakewood, O., V. St. A., *Element* mit Luftdepoliarisation, das mit W. angesetzt wird. Die Kohle- u. Zn-Elektroden sind von einem festen Elektrolytblock von hydriertem NaOH umschlossen, der unterhalb der n. Oberfläche der Lsg. liegt. Um eine gleichmäßige Konz. des Elektrolyten beim Ansetzen des Elementes zu erreichen, ist ein weiterer Elektrolytblock oberhalb des Hauptblockes angeordnet, der einen Zusatz von 2–15% Ca(OH)₂ enthält. (A. P. 2 077 562 vom 30/6. 1933, ausg. 20/4. 1937.) ROEDER.

Willard Storage Battery Co., Cleveland, O., V. St. A., übert. von: **Harold Hibbert**, Montreal, Canada, *Akkumulatorenplatte*. Zur Herst. der Platten wird die Pb-Verb. mit einem *Ligninderiv.* (I) vermischt, wobei das I mit einer organ. Hydroxylverb. aus Holz u. dgl. bei 80–90° extrahiert wird. Es wird Alkyl-, Phenol- u. Arylalkyl-lignin genannt. Als weiterer Zusatz zu den Platten kann BaSO₄ genommen werden. — Die Kapazität des Akkumulators wird erhöht. (A. P. 2 079 207 vom 1/10. 1934, ausg. 4/5. 1937.) ROEDER.

Willard Storage Battery Co., Cleveland, O., übert. von: **Harold Hibbert**, Montreal, Can., und **Willard L. Reinhardt**, Shaker Heights, O., V. St. A., *Akkumulatorenplatten*. Zur Erhöhung der Kapazität, bes. der negativen Platten, wird der aus einem oder mehreren Pb-Oxyden bestehenden akt. M. 0,1–1% *Lignin* beigemischt. Dieses Lignin wird durch Behandlung von feinverteiltem Holz oder einer anderen pflanzlichen Substanz mit einem Alkali erhalten. Das Holz wird mit 5–10%ig. Alkalilsg., z. B. Ätznatron- oder Ätzkalilsg., bei 170° 2–4 Stdn. erhitzt. Nach Filtrierung der erhaltenen alkal. Lsg. wird das Lignin durch Beigabe von H₂SO₄ oder Salzsäure gefällt, dann gewaschen u. getrocknet. (A. P. 2 079 208 vom 1/10. 1934, ausg. 4/5. 1937.) ROEDER.

Attilio Cellino, Turin, *Regenerieren von Bleiakumulatoren*. Es wird ein Elektrolyt hergestellt, bestehend aus einer Lsg. von 300 g K-Silicat, 50 g Na- oder K-Bichromat u. 50 g Ammoniumphosphat, gegebenenfalls mit Zusatz von 10 g CdSO₄, in 10 l dest. Wasser. In einem Ebonitgehäuse wird dieser Elektrolyt mittels in Ätznatron gereinigter Al-Elektroden einem Stromdurchgang von 5–8 Amp. ausgesetzt. Alsdann ist er fertig zur Auffrischung stark sulfatierter u. verbrauchter Akkumulatoren. (It. P. 306 477 vom 2/4. 1932.) ROEDER.

Milton Disareli Sapiro, V. St. A., *Erzeugung von weißem Licht in gasgefüllten Leuchtröhren* durch gleichzeitige Ionisation von zwei oder mehr einatomigen Gasen, so daß ein dem Tageslicht ähnliches Bandspektr. entsteht. Als Beispiel wird eine Mischung von He u. Ar mit weniger als 25% He, bes. 14% He u. 86% Ar bei 14 mm Druck genannt. Der Kathodenfall wird verkleinert, bis das He ionisiert ist u. der Widerstand der positiven Säule zunimmt. (F. P. 812 057 vom 16/6. 1936, ausg. 29/4. 1937. A. Prior. 8/11. 1935.) ROEDER.

Raytheon Mfg. Co., Newton, übert. von: **Charles G. Smith**, Medford, Mass., V. St. A., *Gasentladungsröhre*, bes. Gleichrichterröhre, mit zwei Anoden u. einer zylindr. Kathode aus Ni, Fe, W oder Mo. Die Innenseite der Kathode ist aufgeraut u. mit Cs oder einem anderen Stoff von kleiner Austrittsarbeit bedeckt. Die raue Oberfläche wird durch Oxydation oder durch eine aufgebrauchte Kohleschicht erhalten. Statt dessen kann auch die ganze Kathode aus Kohle bestehen. Die Füllung der Röhre besteht aus Ne von 5 mm mit Zusatz von Cs-Dampf. Dieser wird durch Erhitzung einer Cs enthaltenden Kapsel in einem Hochfrequenzfeld erhalten. (A. P. 2 077 961 vom 24/5. 1926, ausg. 20/4. 1937.) ROEDER.

John Robert Quain und **Eric John Quain**, London, *Entladungsröhre*, die mit Gas oder Dampf von niedrigem Druck gefüllt ist, mit einer inneren u. einer äußeren Elektrode. Die Hülle besteht aus Glas oder SiO₂, die äußere Elektrode aus nicht oxydierbarem Metall. Diese dient bei Betrieb mit hoher Spannung zur Erzeugung von O₃. (E. P. 463 245 vom 20/9. 1935, ausg. 22/4. 1935.) ROEDER.

Philip R. Coursey, *Electrolytic condensers: their propertis, design and practical uses*. London: Chapman & H. 1937. (180 S.) 10 s. 6 d.

Robert Müller, *Allgemeine und technische Elektrochemie nichtmetallischer Stoffe*. Wien: Springer. (Ausflg.: J. Springer, Berlin.) 1937. (X, 440 S.) gr. 8°. M. 30.—.

IV. Wasser. Abwasser.

A. Verda, *Die Mineralwässer des Kantons Tessin*. Besprochen werden die Mineralquellen von Stabio, die Eisensäuerlinge von Lugano u. Locarno, die Thermalquellen von Acquarossa, das erdalkal.-sulfatige W. von Olivone, das Eisenwasser von Val Blenio, das erdalkal. Schwefelwasser von Ritoni u. das erdalkal.-sulfatige W. von Val Biretto. Analysenwerte im Original. (*Pharmac. Acta Helvetiae* **12**. 13—56. 27/3. 1937.) GRIMME.

R. Řetovský, *Hydrokatalase in der Mineralquelle „Zofie“ in Korytnice, Slowakei*. Unters. der katalyt. Kapazität des W. verschied. Alters. Das W. ist durch ein CO₂-Dicarbonatgemisch gepuffert u. enthält relativ viel Fe u. Mn (29,7 mg Fe, 1,6 mg Mn/l). 9 Monate altes W. enthielt noch Hydrokatalase. Die lang anhaltende katalyt. Aktivität wird der Ggw. von Mn zugeschrieben, welche die Bedeutung einer Co-Substanz bei der Kinetik des Prozesses hat. (*Chem. Obzor* **12**. 1—5. 1937.) SCHÖNFELD.

M. E. Stas, L. H. Louwe Kooijmans und J. J. van Ijssel, *Untersuchung über das Vorhandensein von Fluor im Wasser der Niederlande*. Nach einem Überblick über die in der Literatur vorliegenden Unters. über die von einem F-Geh. des W. verursachten Angriffe auf den Zahnschmelz teilen Vff. F-Analysen von niederländ. Wässern mit (Proben von reinem W. aus 132 Pumpstationen, 329 Proben aus kleinen u. privaten W.-Versorgungsstätten), die nur in einem einzigen Vork. einen oberhalb der schädlichen Grenze von 0,9 mg/l liegenden F-Geh. ergeben; in diesem Ausnahmefall ist der höhere F-Geh. aus den geolog. Verhältnissen erklärlich. (*Water* **21**. Nr. 1/2. 1—28. 15/1. 1937. Utrecht. Sep.) R. K. MÜLLER.

Károly Bolberitz, *Bewertung der Resultate der chemischen Untersuchung bei der hygienischen Beurteilung der Brunnenvässer*. Auf Grund von 6833 Trinkwasseranalysen des Kgl. ungar. staatlichen Hygien. Institutes zu Budapest wurde festgestellt: 1. Die Infiziertheit der Wässer durch Colibakterien wächst mit der Anzahl der beanstandeten Bestandteile; zwischen diesen u. der M. der Verunreinigungen läßt sich kein Zusammenhang nachweisen. 2. Das Nitrat ist vom Standpunkt der Verunreinigung nicht weniger gefährlich als die übrigen beanstandbaren Bestandteile (Nitrit, Chlorid, Ammonium, O₂-Verbrauch). — Ein ansehnlicher Teil der guten Wässer wird in den Brunnen infiziert. (*Magyar Chem. Folyóirat* **43**. 1—8. Jan./April 1937. [Orig.: ung.; Ausz.: dtsh.]) SAILER.

Charles Gilman Hyde, *Übersicht über Entwässerung und Abwasserreinigung*. II. Teil. *Bemerkungen über Abwasserreinigung*. (I. vgl. C. 1937. I. 4408.) (*Water Works Sewerage* **84**. 71—80. März 1937. Berkeley, Cal., Univ.) MANZ.

United Water Softeners Ltd., London, *Sterilisieren von Wasser mittels Chloramin*. Das W. wird in zwei ungleiche Ströme geteilt, von denen der kleinere Strom, der gegebenenfalls nur 1% der W.-Menge ausmacht, durch Basenaustausch mit freiem NH₃ versehen wird, indem dieser mit einem NH₄-Zeolith in Berührung gebracht wird. Anschließend werden die beiden Ströme vereinigt u. Chlor eingeleitet. Dabei bildet sich Chloramin, welches sterilisierend wirkt. Der NH₄-Zeolith wird von Zeit zu Zeit mit einer NH₄-Salzlg. regeneriert. — Zeichnung. (*E. P. 462 890* vom 2/11. 1936, ausg. 15/4. 1937. A. Prior. 2/11. 1935.) M. F. MÜLLER.

Adam Preisner, Świątochłowice, Polen, *Mittel gegen Kesselstein*, bestehend aus einem Gemisch von Na₂CO₃, CuSO₄ u. Stoffen pflanzlicher Herkunft, wie pulverisierte Zichorie oder Sägespänen, welche Bestandteile am besten im Verhältnis 100:5,5:5,5:5,5 genommen werden. (*Poin. P. 24 082* vom 17/12. 1935, ausg. 14/1. 1937.) KAUTZ.

Michelin & Cie., Frankreich, *Verhinderung der Bildung von Wasserstein in den Kühlern von Verbrennungskraftmaschinen durch Zugabe eines Gemisches von 1 Teil Na₃PO₄ u. 3 Teilen Na₂SiO₃ zu dem Wasser*. (*F. P. 810 744* vom 13/12. 1935, ausg. 27/3. 1937.) M. F. MÜLLER.

Spolek pro Chemickon a Hutní Výrobu, Aussig, Tschechoslowakei, *Mittel zum Entfernen des Kesselsteins oder dgl. von Weißblech, Pasteuriserapp., Gefrieranlagen, Rohrsystemen, bestehend aus Weinstein bzw. Seignettesalz (I) in Mischung mit Weinsäure (II) oder H₃PO₄ (III) u. bzw. oder einem anorgan. Salz, z. B. kryst. Na₂HPO₄ (IV), NaHSO₄ (V). p_H der Lsg. des Mittels beträgt 2—7, vorzugsweise 2—4. — 10 (Teile) I, 1,5 II. — 10 I, 17 IV, 11 V. — 10 I, 5 III. (It. P. 340 997 vom 26/2. 1936. Tschech. Prior. 18/4. 1935.) SCHREIBER.*

Permutit Akt.-Ges., Berlin, *Verbessern der Haltbarkeit von als Basenaustauscher zu verwendendem Glaukonit*, dad. gek., daß 1. in beliebiger Reihenfolge eine Behandlung mit alkal. Lsgg., vorzugsweise Na-Silicat u. verd. Säuren oder sauren Salzen, vorgenommen wird. 2. Nach 1. eine Nachbehandlung mit NaCl-Lsg. folgt. 4 weitere Ansprüche. Beispiel: Eine Mischung von rohem Glaukonit u. etwa gleichen Teilen Na-Silicatlg. (D. 1,16—1,38) wird 1 Stde. bei 100—200° getrocknet. Die zerkleinerte M. wird 1. mit 5%ig. CaCl₂-Lsg., 2. mit W. ausgewaschen, darauf 3. mit Al₂(SO₄)₃-Lsg. (D. 1,009) behandelt. (D. R. P. 641 216 Kl. 12 i vom 1/11. 1924, ausg. 25/1. 1937.)

REICHELT.

Permutit Co., New York, übert. von: **William McAfee Bruce**, Mount Holly, N. J., V. St. A., *Erhöhung der basenaustauschenden Wirkung von Glaukonit*. Dieser wird in gekörnter Form mit einer Säure, z. B. heißer verd. H₂SO₄, behandelt, gewaschen u. mit einer Lsg. von NaOH u. Na-Aluminat u. gegebenenfalls NaCl behandelt. — 98 (Pfund) gekörnter, trockener u. gewaschener Glaukonit werden in einem Autoklaven mit 20 H₂SO₄ (78%ig) u. 30 W. 1 Stde. lang auf 200—220° F erhitzt. Der gewaschene u. getrocknete Glaukonit wird darauf mit 6 l einer Lsg., die 1,25 Pfund NaCl, 1,75 NaOH u. 1,75 Na-Aluminat enthält, besprüht. Nach 15 Min. wird das Material 20 Min. lang mit direktem Dampf behandelt u. gewaschen. Es werden 90 Pfund Trockenprod. erhalten. Durch Nachbehandlung mit etwa 3% einer heißen Na₂SiO₃-Lsg. von 3° Bé wird dieses gegebenenfalls stabilisiert. Es wird dann mit W. u. anschließend mit einer Al₂(SO₄)₃-Lsg. von 2° Bé u. schließlich wieder mit W. gewaschen. (A. P. 2 076 443 vom 22/1. 1935, ausg. 6/4. 1937.)

M. F. MÜLLER.

[russ.] **Je. D. Roshdesstewski**, Chemische Feldanalyse des Wassers u. ihre Beurteilung für verschiedene Zwecke. Teil II. Taschkent: Saniiri. 1937. (III, 139 S.) Rbl. 6.50.

V. Anorganische Industrie.

Raymond F. Bacon, *Schwefel als chemischer Rohstoff*. Im wesentlichen Angaben über die S-Produktion einiger Länder, bes. der V. St. A., sowie Aufzählung einiger Verwendungszwecke. (Chem. Industries 40. 465—68. Mai 1937.) DREWS.

W. A. Klewke, *Untersuchung von nach der Methode der Kathodenzerstäubung hergestellten Platin-Rhodium- und Platinkatalysatoren für die Ammoniakoxydation*. Es werden die App. zur Zerstäubung von Pt u. Pt-Rh auf Träger wie Porzellan, Quarz, Schamotte u. Asbest verschied. Art u. zur Prüfung der bei der NH₃-Oxydation an diesen Katalysatoren entstehenden Verluste an Edelmetallen kurz beschrieben. Die Verluste an Pt betragen je nach den Bedingungen der Zerstäubung u. der Art des Trägers 700—800 mg Pt/t HNO₃; die Verluste an Pt-Rh betragen bei denselben Bedingungen 100—120 mg Pt-Rh/t HNO₃. Diese großen Verluste an Pt u. Pt-Rh werden nicht nur durch die therm. Verdampfung von Pt, infolge der Einw. von H₂ u. Bldg. von leicht sublimierbaren festen Lsgg. verursacht, sondern auch durch mechan. Abspringen einzelner Katalysatorstückchen von der Oberfläche des Trägers; da diese Erscheinungen durch starke Verluste an Pt u. schnelles Abklingen der Aktivität des Katalysators begleitet werden, sind weitere Verss. in dieser Richtung unzweckmäßig. (Z. chem. Ind. [russ.: Shurnal chimitscheskoi Promyslennosti] 14. 98—99. Jan. 1937. Stickstoff-inst.)

v. FÜNER.

W. P. Kamsolkin und **W. D. Liwshitz**, *Der Einfluß der verschiedenen Reduktionsbedingungen auf die Aktivität und Struktur von Eisenammoniakatalysatoren*. (Vgl. C. 1936. II. 522.) Die Red. des Ammoniakatalysators wird unter verschied. Red.-Bedingungen durchgeführt; die Red. wird bei 350, 400, 425, 450, 475 u. 500° bei 1, 50, 150 u. 300 at u. Vol.-Geschwindigkeit von 5000, 15 000, 30 000 u. 45 000 durchgeführt. Aus dem Vgl. der Aktivität der erhaltenen Katalysatoren aus natürlichem u. künstlichem Magnetit geht hervor, daß durch verschied. Red.-Bedingungen Katalysatoren von verschied. Aktivität erhalten werden; so zeigte der bei 150 at, 475° u. Vol.-Geschwindigkeit von 15 000 red. Katalysator bei 300 at u. Vol.-Geschwindigkeit 15 000 die höchste Aktivität bei 475° (18,5% NH₃) der bei 150 at, 400° u. 15 000 Vol.-Geschwindigkeit red. Katalysator zeigte bei der Prüfung bei 300 at u. Vol.-Geschwindigkeit von 15 000 die höchste Aktivität bei 450° (22,4% NH₃) u. der bei 50 at, 450° u. 15 000 Vol.-Geschwindigkeit red. Katalysator zeigte bei 300 at u. 15 000 Vol.-Geschwindigkeit die höchste Aktivität bei 475° (16,5% NH₃). (Z. chem. Ind. [russ.: Shurnal chimitscheskoi Promyslennosti] 14. 93—98. Jan. 1937. Staatl. Stickstoff-inst.)

v. FÜNER.

I. M. Bogusslawski, S. W. Benkowski und W. Je. Ssintschuk, *Die Gewinnung von Natronlauge und Schwefelsäure aus Glaubersalz*. Vff. untersuchen die Grundlagen eines Verf., bei dem Na_2SO_4 in mechan. Öfen mit C zu Na_2S red., die Schmelze ausgelaut u. nach Stehenlassen mit CuO zu NaOH u. CuS umgesetzt wird; CuS wird unter Bldg. von SO_2 u. SO_3 abgeröstet, das entstehende CuO geht in den Prozeß zurück. Bei der Umsetzung mit CuO gehen ca. 90% des Na_2S in NaOH über, der Rest in $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ u. Na_2CO_3 . Die besten Ergebnisse werden mit etwa 6—7-n. Na_2S -Lsg. erhalten. CuO ist mit etwa 20% Überschuß über die stöchiometr. Menge anzuwenden. Die Kautifizierung dauert höchstens etwa 25 Minuten. Die kautifizierte Lsg. enthält kein CuO. Die Klärung der Lsg. von dem etwa 25% betragenden Bodensatz erfordert ca. 20 Min. Der CuS-Rückstand kann leicht durch Metalldrahtnetz (Ni) filtriert werden, das Wasser eignet sich zur Auflösung der Na_2S -Schmelze. Das beim Eindampfen der Lauge gewonnene Prod. enthält etwa 0,5% $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$. Beim langsamen Abrösten des CuS entsteht zunächst bis etwa 500° CuSO_4 ; man kann aber auch rasch erhitzen u. bei 600—800° unmittelbar oxydierend zu CuO u. SO_2 rösten; die Verluste beim Rösten betragen ziemlich konstant 19,5—20%, können aber wohl bei techn. Ausführung herabgemindert werden. (Z. chem. Ind. [russ.: Shurnal chimitscheskoi Promyshlennosti 13. 1467—73. Dez. 1936.]

R. K. MÜLLER.

Heinrich Schmidt, Walddorf i. Sa., *Gewinnung von Wasserstoffsperoxyd aus Persulfat* lsgg. mittels eines Elektrolyten. Man unterwirft die die Elektrolyse verlassenden Lsgg. einer Krystallisation, z. B. durch Übersättigung u. Unterkühlung. Dabei kommt ein Teil des im Elektrolyten enthaltenen Persulfates u. der Unreinheiten der Lsg. zur Abscheidung. Die dem Elektrolyten durch die Krystallisation entzogenen, für die kontinuierliche Peroxyderzeugung nötigen Verb. werden nach der Dest. des Elektrolyten im Dest.-Rückstand ergänzt. (Jug. P. 13 110 vom 10/5. 1936, ausg. 1/4. 1937. D. Prior. 26/9. 1935.)

FUHST.

Leon Weissmann, Kattowitz, *Herstellung von Schwefelsäure nach dem Kammer-system*, dad. gek., daß man einen Teil (etwa 50%) der Gase aus der ersten Kammer als Zweitgas abermals in die erste Kammer zusammen mit dem Erstgas einführt. Die Ausbeute soll besser sein. (Poln. P. 24 074 vom 1/7. 1935, ausg. 9/1. 1937.)

KAUTZ.

Åge Kristofersen, Vaksdal, Norwegen, *Kontinuierliche elektrolytische Herstellung von Stickstofftrichlorid*. Der Elektrolysebehälter ist durch eine Scheidewand in zwei Räume unterteilt, so daß sich die Elektrolyten beider Räume nicht miteinander vermischen können. Die Anode, vorzugsweise eine Pt-Drahtspirale, ist in einem aus porigem Material bestehenden Rohr angebracht, das an einem Ende durch einen Winkelrohrstutzen mit dem Elektrolyten des ersten Raumes in offener Verb. steht u. sich schräg aufwärts durch den zweiten Raum erstreckt, in dem sich die Anode (Pb-Platte) befindet, u. sodann in einer außerhalb des Behälters befindlichen Absorptionsschlange mündet. Als Elektrolyt dient eine wss. NH_4Cl -Lsg., auf die ein Gleichstrom von 2—10 Amp. einwirkt. An der Anode entsteht Cl_2 , das mit dem NH_4Cl unter gleichzeitiger Bldg. von HCl Stickstofftrichlorid ergibt. Dieses entweicht teils in Gasform, teils wird es von der Fl. absorbiert. Die Trichlorid enthaltende Fl. strömt durch die Kühlschlange in einen von Luft durchströmten Turm. Das entweichende Luft-Trichloridgemisch ist nicht explosiv. An der Kathode entsteht NH_3 u. H_2 . (N. P. 57 982 vom 3/3. 1936, ausg. 18/5. 1937.)

DREWS.

Henri Lawarrée, Belgien, *Gewinnung von Ammoniak und Chlorwasserstoff*. $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ wird auf 280° nicht übersteigende Temp. erhitzt, wobei die Zers. unter Abspaltung von NH_3 nur soweit getrieben wird, daß noch eine beachtliche Menge nicht zersetzten Sulfats zurückbleibt. Hierzu gibt man eine der entwickelten NH_3 -Menge entsprechende Menge NH_4Cl . Das in der 1. Stufe entstandene NH_4HSO_4 wird hierdurch wieder in $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ übergeführt, während gleichzeitig HCl entwickelt wird. — Dem $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ können gegebenenfalls andere Sulfate, wie Na_2SO_4 , zugesetzt werden. Überdies kann man in Ggw. von Kontaksubstanzen, wie Asbest, Infusorienerde, allotrop. Modifikationen des C, Glaswolle o. dgl. arbeiten. (F. P. 810 296 vom 7/12. 1935, ausg. 18/3. 1937.)

DREWS.

I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges., Deutschland, *Behandlung von Phosphatmineralien, -schlacken u. dgl.* Das oxydierende Rösten oder Schmelzen solcher Stoffe mit folgendem Auslaugen der Metalle wird unter Zusatz von Fluoriden, vorteilhaft zusammen mit Erdalkalioxyden, vorgenommen, so daß unter stark oxydierenden Bedingungen schwer lösl. Salze mit der anwesenden H_3PO_4 entstehen. Für eine Phosphat-

schlacke wird z. B. ein Zuschlag von 1% Flußspat u. 7% CaO vorgeschlagen. (F. P. 811 228 vom 23/9. 1936, ausg. 9/4. 1937. D. Prior. 5/12. 1935.) DONAT.

Blockson Chemical Co., übert. von: **Louis Block** und **Max Metzger**, Jolint, Ill., V. St. A., *Dicalciumphosphat*. CaO (I) wird allmählich zu einer Lsg. gegeben, die wesentliche Mengen, z. B. 25%, NaH_2PO_4 (II) enthält, u. zwar bei Temp. nicht über 25°, z. B. bei 16—18°. Die Na_2HPO_4 (III) u. Di-Ca-Phosphat (IV) enthaltende Mischung wird gleichzeitig gekühlt, um einen Teil III auszukristallisieren. Der Zusatz von I, der nicht mehr als 97% von dem betragen soll, der dem ursprünglichen II entspricht, wird unterbrochen, wenn noch ein merklicher Betrag an II nicht umgesetzt ist. Die Ausgangslsg. kann durch Umsetzung eines alkal. Na-Salzes mit H_3PO_4 an III gesätt. sein. Durch Erhitzen bis zur Lsg. der Krystalle u. Filtrieren kann das IV abgetrennt werden. Eine Zeichnung erläutert die Anlage. (A. P. 2 078 627 vom 7/6. 1934, ausg. 27/4. 1937.) DONAT.

Erwin Holland-Merten und **Carl Erich Dreyer**, Deutschland, *Ätzalkali* wird in festem, pulverförmigem Zustand erhalten, indem eine Ätzalkalilsg. in dünner Schicht im hohen Vakuum erwärmt wird. Vorr.-Zeichnung. (F. P. 808 655 vom 24/7. 1936, ausg. 12/2. 1937. D. Prior. 3/4. 1936.) REICHEL.

Anders Erik Alexander Streling Cornelius, Stockholm, Schweden, *Alkalimetallsalze*. In einem elektr. beheizten Ofen wird das feste Oxyd (z. B. SiO_2 , Al_2O_3) so eingebracht, daß der Ofen hierdurch in 2 Kammern unterteilt wird. Gemischt mit Oxyd oder getrennt wird Alkalichloriddampf u. W.-Dampf, mit oder ohne Luft bei einer Temp. von 1100° eingeleitet u. in Rk. gebracht. Die nicht umgesetzten Alkalichloriddämpfe werden zurückgeführt. (Dazu Zeichnungen.) (E. P. 462 632 vom 28/4. 1936, ausg. 8/4. 1937. N. Prior. 1/5. u. 1/7. 1935.) REICHEL.

J. E. Seferowitsch und **W. M. Friedman**, USSR, *Carbamate der Alkalimetalle*. Ammoniumcarbamat wird mit Na- oder K-Chlorid bei 60—70° u. 2 at Druck ohne Zusatz von W. behandelt. Die erhaltenen Carbamate können in üblicher Weise in Soda oder Pottasche übergeführt werden. (Russ. P. 48 267 vom 11/4. u. 20/4. 1936, ausg. 31/8. 1936.) RICHTER.

A. A. Tschishik, USSR, *Aufarbeitung der beim Solvaysooda-prozeß abfallenden Laugen*. Die beim Solvayprozeß nach Abtrennung des NaHCO_3 abfallenden Laugen werden eingedampft. Hierauf wird durch fraktionierte Krystallisation NH_4Cl abgeschieden. Dieses wird mit CaCO_3 auf etwa 400—500° erhitzt, wobei $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ u. wasserfreies CaCl_2 gebildet werden. (Russ. P. 48 265 vom 18/6. 1935, ausg. 31/8. 1936.) RICHTER.

Montecatini Societa Generale Per L'Industria Mineraria Ed Agricola, Mailand, *Calciumnitrat*. Durch Erwärmen einer verd. $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ -Lsg. bei einer Temp. von 100—150° stellt sich nach Anreicherung der Lsg. bis auf einen Geh. von 12,8% N ein Gleichgewicht zwischen der Lsg. u. wasserfreiem $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ ein, so daß $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ ausgeschieden wird. Nach dessen Abtrennung wird das Filtrat mit frischer $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ -Lsg. versetzt u. das Verf. in gleicher Weise weitergeführt. (It. P. 330 147 vom 7/12. 1934.) REICHEL.

N. M. Ssolomatin, USSR, *Chlorkalk*. In einen Rk.-Raum wird von unten Kalk zerstäubt u. gleichzeitig Cl_2 eingeleitet, wobei zwecks Temp.-Regelung an mehreren Stellen, bes. zusammen mit dem Kalk Luft eingeblasen wird. (Russ. P. 48 224 vom 27/2. 1936, ausg. 31/8. 1936.) RICHTER.

Giovanni Leonardi, Rom, *Praktisch reine Tonerde aus SiO_2 -reichem Bauxit und einem Na_2CO_3 und K_2CO_3 enthaltenden Salz oder Erz*, unter gleichzeitiger Gewinnung von Na- oder K-Salzen von größerem Handelswert als der Ausgangsstoff. Die Ausgangsstoffe werden in einem solchen Verhältnis in einem Schmelzverf. in Rk. gebracht, daß das gesamte Al als Na- oder K-Aluminat, die SiO_2 als Ca-Silicat vorliegt. Nach Abtrennung des Ca-Silicates wird die Aluminatlsg. in bekannter Weise weiterverarbeitet. (It. P. 299 404 vom 24/6. 1931.) REICHEL.

I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges., Frankfurt a. M., *Kryolith* oder ähnliche Doppelsalze werden durch Rk. von NH_4F mit einer Lsg. von $\text{Al}(\text{OH})_3$ in 29%ig. NaOH erhalten, wobei das freiwerdende NH_3 für die Bldg. von NH_4F benutzt wird. (E. P. 463 092 vom 6/1. 1936, ausg. 15/4. 1937. F. P. 807 966 vom 20/6. 1936, ausg. 26/1. 1937. D. Prior. 6/7. 1935.) REICHEL.

American Zinc, Lead & Smelting Co., St. Louis, Mo., übert. von: **William T. Maidens**, Columbus, O., V. St. A., *Gewinnung von Zinkoxyd* in bes. fein verteilter Form. Aus einem Verflüchtigungsafen abströmende Zinkdämpfe u. Red.-Gase werden mit einer solchen Menge von oxydierenden Gasen zusammengebracht, daß das Zn

oxydiert wird, ohne daß eine wesentliche Herabsetzung der Temp. der Gase u. Dämpfe eintritt, worauf man die Mischung mit W. besprüht. (Can. P. 361 076 vom 23/11. 1934, ausg. 13/10. 1936. A. Prior. 14/12. 1933.)
GEISZLER.

VI. Silicatchemie. Baustoffe.

Richard Aldinger, *Der Aufbau des Emails*. (Vgl. C. 1937. I. 1220.) Für Grundemails gelten 3 Forderungen: gute Haftfestigkeit, Anpassung der Schmelzbarkeit an die des Deckemails, großer Schmelz- oder Einbrennbereich. Bei Deckemails richten sich die zu stellenden Ansprüche nach den Verwendungszwecken; es werden meist gute chem. Widerstandsfähigkeit, hoher Glanz, weiße Farbe u. große Schlagfestigkeit verlangt. Vf. liefert Zusammenstellungen über bewährte Versätze sowohl für Grundemails wie für Kochgeschirremails. (Keram. Rdsch. Kunstkeram. 45. 237—39. 2/6. 1937.)
PLATZMANN.

A. Dietzel, *Der „Mineralspat“ als Emailrohstoff*. Gekürzte Wiedergabe der C. 1937. I. 4810 referierten Arbeit. (Emailwaren-Ind. 14. 105—07. 8/4. 1937. Berlin-Dahlem, Kaiser-Wilhelm-Inst. für Silicatiforschung.)
PLATZMANN.

H. C. Beasley, *Das richtige Brennen von Eisenblechgrundemail*. (Enamelist 14. Nr. 7. 9—12. April 1937.)
PLATZMANN.

—, *Farbige Glasuren*. Es wird unter Angabe der einzelnen Zuss. über durchscheinende Grundglasur, farbige Glasurfritten, Farbkörper u. Mattglasuren berichtet. Hinweis auf entstehende Fehler u. deren Vermeidung bei der Herstellung. (Keram. Rdsch. Kunstkeram. 45. 250—52. 9/6. 1937.)
PLATZMANN.

S. R. Scholes, *Die amerikanische Literatur über Glas seit dem Jahre 1915*. (J. Soc. Glass Technol. 21. 82—86. Febr. 1937. New York, Alfred [N. Y.], Alfred Univ., State College of Ceramics.)
SCHÜTZ.

W. E. S. Turner, *Die Abteilung für Glastechnologie: Ihre Gründung und ihre Arbeit seit 1915*. Gründungs- u. Arbeitsgeschichte der Abteilung für Glastechnologie der Univ. Sheffield. Liste von über 350 Arbeiten aus dem Institut. (J. Soc. Glass Technol. 21. 5—43. Febr. 1937. Sheffield, Univ.)
SCHÜTZ.

Eric Preston und **Eric Seddon**, *Die Temperatur — Eigenschaftsbeziehungen: Ihre Bedeutung für die Konstitution des Glases*. Aus einer Betrachtung über den Gang von physikal. Eigg., wie Viscosität u. elektr. Widerstand, mit der Temp. leiten Vf. Größen der inneren Energie ab, deren Änderung mit der Temp. für gläserne Materialien charakterist. zu sein scheint. Es zeigen sich so die gleichen Ergebnisse wie bei vorliegenden Verss. für ein Natron-Kalk-Silicatglas u. zwei Natron-Silicatgläser. Eine Größe β , die Viscosität u. elektr. Widerstand verknüpft, verändert sich entsprechend der Glaszus.; sie ist ein Maßstab für den komplexen Charakter des Glases, ist unabhängig von der Temp. innerhalb von 15—1400° u. von den physikal. Bedingungen, denen das Glas unterworfen ist. Für Quarzglas ist $\beta = 6,2$. Oberhalb der Schmelztemp. verhält sich Glas wie eine gewöhnliche Fl.; es besteht eine lineare Beziehung zwischen dem log. der Viscosität u. $1/T$. Ein geschmolzenes Natron-Kalk-Silicatglas hat ein mittleres Mol.-Gew. von 1000 u. bei maximaler Assoziation ungefähr 3000. Das Verhältnis der molekularen Energie der Verb. $\text{Na}_2\text{O} \cdot 2 \text{SiO}_2$ u. $\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{SiO}_2$ wird im gleichen Verhältnis der Mol.-Gew., entsprechend der Abhängigkeit gefunden. Die Veränderung des Wärmeausdehnungskoeff. läßt sich auf den Energieinhalt des Glases unterhalb der Erweichungtemp. beziehen. Auf Grund vorst. Beziehungen entwickeln die Vf. eine ideale Kurve der inneren Energie für den Bereich von 0—1600° absol., die vielleicht charakterist. für alle Gläser ist. (J. Soc. Glass Technol. 21. 123—54. Febr. 1937. Sheffield, Univ.)
SCHÜTZ.

I. Sawai und **I. Kubo**, *Die Erweichung des Glases bei hohen Temperaturen*. Vf. geben eine Meth., die das Erweichungs- u. Entglasungsverh. von Gläsern bei hoher Temp. schnell festzustellen gestattet. Aus den Größenänderungen der Prüfkörper (zwei B_2O_3 - Na_2O - SiO_2 -Gläser, ein Na_2O - CaO - SiO_2 -Glas, ein alkalifreies Glas, ein Pyrexglas werden so untersucht) lassen sich Viscosität u. Oberflächenspannung u. damit das Verh. der Gläser in Abhängigkeit von diesen feststellen. Die untere Temp.-Grenze der Entglasung kann etwas erniedrigt werden bei genügend langer Erhitzung, während die obere Grenze der Entglasungtemp. unabhängig von solcher Behandlung ist. (J. Soc. Glass Technol. 21. 113—22. Febr. 1937. Kyoto, Japan, Kaiserl. Univ., Chem. Inst.)
SCHÜTZ.

Hans Jebesen-Marwedel, *Der Homogenisierungsvorgang an Glasschmelzen*. In der zähflüssigen Glasschmelze vollziehen sich alle Vorgänge, wie z. B. die Homogenisierung, mit großer Trägheit. Der Einschmelzvorgang ist in den Hauptpunkten folgender: bei dem erst teilweise geschmolzenen Gemenge bilden sich Grenzflächen aus, das fertig eingeschmolzene Gemenge zeigt deutliche Wabenstruktur durch die Grenzflächen. Homogenisieren bedeutet nun Beseitigung der Grenzflächen. Der Ausgleich erfolgt durch Diffusion, die ihrerseits in ihrer Geschwindigkeit von der Oberflächengröße abhängig ist. Die Vergrößerung der Oberfläche erreicht man durch mechan. Einww. (Rühren, aufsteigende Blasen). Daneben wirkt noch die Oberflächenspannung auf die Größe der Oberflächen, indem ein Glas mit kleinerer Oberflächenspannung einen Glasbezirk mit größerer Oberflächenspannung einzuhalten versucht. Als Beispiel hierfür die Eisenoxyschlieren, die infolge ihrer kleineren Oberflächenspannung das Mutterglas einzuhalten versuchen u. sich daher sehr weit ausdehnen. Sie vergehen infolge ihrer großen Diffusionsfläche sehr schnell, im Gegensatz zu den Tonerdeschlieren, die wegen ihrer großen Oberflächenspannung sehr hartnäckig sind. Rechner wird dann noch gezeigt, wie die Umkehr der Grenzflächenspannung eine Vergrößerung der Diffusionsfläche bewirken kann, welche die Difformationsarbeit bis zur hundertfachen Ausformung ersetzen kann. (Angew. Chem. 50. 400—06. 7/5. 1937. Gelsenkirchen.)

SCHÜTZ.

Friedrich Mergler, *Beobachtungen über einige Fehler bei Glasveredlung*. Vf. berichtet über eine Reihe von Fehlern, die beim Malen, Drucken, Emaillieren u. Verspiegeln von Gläsern auftreten können. Eine sehr verbreitete Fehlerursache ist nicht genügende Reinigung der Gegenstände vor dem Veredlungsprozeß; mangelhaftes Haften ist die Folge. Mangelhafter Dunstabzug aus der Brennmuffel, ungleichmäßige Schichtdicken des Emails, unreine Rohmaterialien sind die wichtigsten Fehlerquellen. Eine Reihe Vorschläge zur Behebung auch seltenerer Fehler werden gegeben. (Glas-hütte 67. 259—60. 276—79. 24/4. 1937.)

SCHÜTZ.

A. Dietzel, *Die Theorie der Entfärbung mit Selen*. Bei der Selenentfärbung spielt die Verb. FeSe eine wichtige Rolle. Die Verb. bildet sich beim Kühlen eines Eisenoxyd- u. selenhaltigen Glases u. zwar um so schneller, je stärker reduzierend geschmolzen wird. Höchste Farblosigkeit erhält man bei stark oxydierenden Schmelzbedingungen, hat dafür aber die Neigung zu unerwünschten Anlauffarben beim Anlassen. Daher folgender Kompromiß: schwach oxydierend schmelzen u. die sich ergebende Gelb- bzw. Braunfärbung, die durch alleinige Selenverwendung sich ergibt, durch eine geringe Menge Kobaltoxyd neutralisieren. (J. Soc. Glass Technol. 21. 87—94. Febr. 1937. Berlin-Dahlem, Kaiser-Wilhelm-Inst. f. Silicatiforschung.)

SCHÜTZ.

V. Čtyroky und **M. Fanderlik**, *Neue tschechoslowakische Signalgläser*. Für rote, grüne, blaue u. gelbe Eisenbahnsignalgläser werden die erforderlichen opt. Eigg. bei Öl-, Acetylen- u. elektr. Licht besprochen. Bes. eingehend werden einige neue Grün- u. Blaugläser behandelt. Die Lichtdurchlässigkeitskurven geben den Entscheid über die Erreichung der gewünschten Eigg., welche die tschechoslowak. Eisenbahnen vorschreiben. Bei den Unters. werden außer den absol. Durchlässigkeitswerten auch die spezif. Strahlung der obigen Lichtquellen, die spezif. Augenempfindlichkeit sowie die atmosphär. Einflüsse behandelt. (J. Soc. Glass Technol. 21. 95—112. Febr. 1937. Königgrätz [Hradec Kralové], Glasunters.-Inst.)

SCHÜTZ.

Th. Pesch, *Fehlererscheinungen bei der Fabrikation von Sicherheitsglas mit Cellulose-esterzwischen-schicht*. (Vgl. C. 1937. I. 4003.) Im Anschluß an das Buch von BODENBENDER, Sicherheitsglas, werden weitere in der Praxis beobachtete Fehlererscheinungen u. deren Behebung beschrieben. (Chemiker-Ztg. 61. 296—98. 7/4. 1937. Aachen.) W.Wo.

R. F. Geller und **A. S. Creamer**, *Talkum in Steingut*. 3 Talkumsorten mit verschied. hohem CaO-Geh. wurden zur Herst. von 24 Massen bei 4 verschied. Temp. verwendet. Die Erzeugnisse rangierten von hochporöser irdener Ware bis zum Porzellan. Die Unters.-Ergebnisse zeigen gewisse Möglichkeiten u. Grenzen auf, die die Steingutindustrie von Massen mit 14—40% Talkum erwarten darf. Die Vorteile der Talkum enthaltenden Massen sind vermutlich folgende: gesteigerte Widerstandsfähigkeit poröser glasierter Ware gegen Feuchtigkeitsausdehnung, niedrigere Brenntemp., verstärkte Beständigkeit gegen plötzliche therm. Änderungen. Die sowohl im Labor. wie im Betrieb gesammelten Erfahrungen lehren, daß indessen nur dann bei Talkumzusatz Vorteile sich ergeben, wenn genauere Kontrolle der Rohstoffe, des Herst.-Verf. u. der Ofenführung gegenüber feldspathaltigen Massen erfolgt. (J. Amer. ceram. Soc. 20. 137. Mai 1937.)

PLATZMANN.

J. W. Whittemore, *Der Einfluß kleiner Zusätze von Bentonit und Kugelson zu einer Steingutmischung*. Bei Verwendung von Kugelson u. Bentonit werden vermehrte Plastizität u. leichtere Verformbarkeit, gesteigerter Bruchmodul im getrockneten wie gebrannten Zustande, erhöhte Schwindung, keine Verfärbungen nach dem Brand u. erhöhte Glasbdg. herbeigeführt. Die genannten Vorteile des Bentonitzusatzes übertreffen den Nachteil größerer Schwindung beim Trocknen u. Brennen. Zu hohe Bentonitzusätze führen zu Fabrikationsstörungen, während sehr kleine Zusätze die physikal. Eigg. beträchtlich verbessern u. vermutlich nicht die sonst im Betrieb üblichen Störungen verursachen. Als Grundlage der Verss. diente eine Porzellanmischung aus 50% Kaolin, 30% Quarz u. 20% Feldspat. (J. Amer. ceram. Soc. **20**. 153—54. Mai 1937. Blacksburg, Va., Virginia Polytechn. Inst.)

PLATZMANN.

Stuart M. Phelps und Edward E. Marbaker, *Neue keramische Tischbeläge*. Mit Rücksicht auf die den üblichen Belägen von Labor.-Tischen anhaftenden Mängel wurde ein keram. Material Kemite entwickelt, das aus plast. Ton, Siliciumcarbidzusätzen u. Cordierit ($Mg_2Al_2Si_2O_{10}$) bei 1000° gebrannt wurde. Es wurde auf sehr niedrigen Ausdehnungskoeff. geachtet, da dieser große Widerstandsfähigkeit gegen plötzliche starke Temp.-Änderungen gewährleistet. Die M. wird für Fl. durch Imprägnieren mit bituminösen Stoffen undurchlässig gemacht, indem nach dem Aufbringen eine Wärmebehandlung erfolgt, die die Poren mit C in Form von Koks ausfüllt. Eigg. u. sonstige Anwendungsmöglichkeiten des Materials werden beschrieben. (Ind. Engng. Chem. **29**. 541—47. Mai 1937. Pittsburgh, Pa., Mellon Inst. of Ind. Res.)

PLATZMANN.

H. Oliver, *Verwendung und Behandlung feuerfester Materialien*. Vf. erörtert den Einbau des Futters in Verkokungsretorten, das Anheizen u. den Betrieb. Weiter wird berichtet über die Entstehung von Ansätzen u. Leckagen wie über deren Vermeidung. Der Einfl. des Stilllegens von Retorten u. späterer Wiederinbetriebnahme auf das feuerfeste Futter wird diskutiert. Bei der Feststellung der Lebensdauer eines Futters sollten nicht die Betriebsstdn. ausschlaggebend sein, sondern das Verhältnis der Lebensdauer zum Durchsatz. (Refractories J. **13**. 298—302. Mai 1937. Derbyshire Silica Firebrick Co. Ltd.)

PLATZMANN.

Seiji Kondo, Toshiyoshi Yamauchi und Yasushi Inamura, *Hydraulische, feuerfeste Zemente*. II. *Festigkeitsänderung beim Erhitzen*. (I. vgl. C. 1937. II. 121.) Um den Festigkeitsabfall hydraul. feuerfester Zemente zu prüfen, wurden die gebrannten Erzeugnisse aus Mischungen von 3 CaO : 5 Al₂O₃ u. CaO : 3 Al₂O₃ auf Gewichtsverlust der hydratisierten Proben bei der Erhitzung u. auf Änderung der Druckfestigkeit von 1 : 3-Mörtel im Kleinprüfverf. untersucht. Der Gewichtsverlust war von 200—300° erheblich; bei darüberliegenden Temp. nicht mehr sehr erheblich. Der Gewichtsverlust beruht offenbar auf der Dehydratation von Tonerdehydrat u. Kalkhydroaluminaten. Die Festigkeit der erhärteten Proben aus gebrannten Mischungen fie bis 400° erheblich ab u. blieb dann bis etwa 1000° unverändert, um bei noch höheren Temp. allmählich wieder zuzunehmen. Die hydraul. feuerfesten Zemente waren Mörteln aus Portlandzement im Hinblick auf die Festigkeit beim Erhitzen überlegen. Zur Vermeidung des Festigkeitsabfalls beim Erhitzen erwiesen sich Zusätze von Fe₂O₃ oder MnO₂ zur Rohmischung als nützlich. (Dainippon Yogyo Kyokwai Zasshi [J. Japan. ceram. Ass.] **45**. 313—19. Mai 1937. Tokio, Univ. Engng., Dept. ceram. Engng. [Nach engl. Ausz. ref.]).

PLATZMANN.

W. A. Kind, S. D. Okorokow und S. L. Wolfsson, *Der Einfluß der chemischen Zusammensetzung der Portlandzemente auf ihre mechanische Festigkeit*. Es wird auf die Notwendigkeit hingewiesen, die Portlandzemente nicht nur nach ihren mechan. Festigkeiten, sondern auch nach ihrem Verh. gegenüber den verschiedenartigen Forderungen der Praxis, wie: vorgeschriebene chem. Zus., Hydrationswärme, Quellungsgrad usw. zu klassifizieren. Anschließend wird durch umfangreiche Vers.-Reihen der Nachw. erbracht, daß die mechan. Festigkeit der Portlandzemente vom Sättigungskoeff., dem Silicat- u. dem Tonerdemodul abhängt. (Zement [russ.: Zement] **5**. Nr. 2. 22—32. Febr. 1937. Leningrad, Krasnosnamenski chem.-techn. Inst.)

Corrado Vittori, *Puzzolan und Puzzolanzemente*. (Vgl. C. 1936. II. 2424. 1937. I. 2001. 3849). In einer Kritik der Unterss. von SESTINI u. SANTARELLI (C. 1936. II. 2592) weist Vf. auf Grund ähnlicher Verss. darauf hin, daß bei „rationellen“ Mischungsverhältnissen ($SiO_2 + Al_2O_3$)/CaO ≥ 1 Puzzolanzemente schon nach kurzer Zeit keinen freien CaO mehr enthalten, jedenfalls nicht mehr nach 3 Jahren. Parallelverss. mit Puzzolan- u. Portlandzementen lassen deutlich erkennen, wie bei den ersteren der Geh. an freiem CaO rasch abnimmt, bei letzteren dagegen entweder in schwacher Abnahme

oder sogar Zunahme einem konstanten Wert zuzustreben scheint. (Chim. e Ind. [Milano] 19. 1—5. Jan. 1937. Rom.) R. K. MÜLLER.

Quirino Sestini, *Die Puzzolanzenente und ihre Prüfung*. Vf. gibt einen referierenden Überblick über die Literatur betreffend *Puzzolanzenent* u. seine Prüfung, sowie über das physikal.-chem. Gleichgewicht von *Puzzolanmörteln*. Die Arbeit ist zum Teil inhaltlich ident. mit den C. 1937. I. 3536. 1936. II. 2424. 2971 referierten Arbeiten. (Ann. Chim. applicata 27. 105—41. März 1937. Bergamo, „Italcementi“, Labor. Chimico Centrale.) GOTTFRIED.

W. I. Pomjaluko, *Schlackenzemente*. An Hand von Vers.-Reihen weist Vf. nach, daß die Eigg. von Schlacken- (klinkerarmen) Zementen gänzlich von der Qualität des beigemahlten Klinkers abhängen. (Zement [russ.: Zement] 5. Nr. 3. 42—46. März 1937.) MINKWITZ.

I. L. Snatschko-Jaworski, *Klinkerloser und Kalk-Schlackenzemente nach den Versuchen der Zementfabrik des Metallurgischen Petrowski-Werkes*. Es wurden aus bas. Hochofenschlacke laboratoriumsmäßig 3 Zemente folgender Zus. hergestellt: 1. 90% Schlacke, 5% Dolomitstaub u. 5% Alabaster; 2. 85% Schlacke u. 15% Alabaster; 3. 85% Schlacke u. 15% Kalkhydrat. Das erste dieser Gemische war untauglich, während die beiden anderen bei den Prüfungen befriedigende Ergebnisse zeigten. (Zement [russ.: Zement] 5. Nr. 3. 46—48. März 1937.) MINKWITZ.

G. Frenkel, *Über eine neue Art von Asbestzement*. Besprechung des durch das D. R. P. 583 554 (C. 1934. I. 270) geschützten Verf. zur Herst. von Asbestzement (Dampfhärtung), sowie seiner Ergänzung durch das D. R. P. 596 793 (C. 1934. II. 1182). Einige Angaben über die Eigg. des neuen Zementes nach Verss. am Zement-techn. Inst. der Techn. Hochschule Berlin. (Kolloid-Z. 75. 354—57. 1936. Leiden.) SKAL.

Yoshiaki Sanada, *Untersuchungen über Celit*. II. *Druckfestigkeit von plastischem Mörtel und Beton mit hochcelithaltigem Zement*. (I. vgl. C. 1936. II. 2971.) Die Druckfestigkeit von plast. angemachtem Mörtel u. Beton nahm in dem Maße ab, wie der Celitgehalt des Portlandzementklinkers zunahm. (J. Soc. chem. Ind., Japan [Suppl.] 39. 400 B. Nov. 1936. [Nach engl. Ausz. ref.]) ELSNER V. GRONOW.

K. Eisenmann, *Das elastische Verhalten von Beton*. Das BACH-SCHÜLESCHE Potenzgesetz stellt das gesamte elast. Verh. des Betons nicht dar, sondern gilt nur einmalig für die ersten Belastungen. Für Beanspruchungen auf Druck, Biegung u. außermittigen Druck sind vier verschied. Zustände möglich, die durch die jeweilige Form der (σ , ϵ)-Kurven beschrieben werden. Der Zustand 1 (BACHSCHE KURVE) ist mit der Kurve der Höchstbelastung identisch. Der Zustand 2 (Beharrungszustand, Elastizitätsmodul E unter Last unverändert) ist im σ , ϵ -Netz eine Gerade (HOOKES GEsETZ), die beim Überschreiten der Beständigkeitsgrenze (3. Zustand) mit steigendem σ nur noch schwächer ansteigt. Bei Dauerverss. wurde das elast. Verh. des Betons im σ , ϵ -Netz durch S-förmige Kurven wiedergegeben (Zustand 4). — Als Kennzeichen für die bei Eisenbetonbalken bei Belastung in der Zugzone beginnende Rissbildung wurde die Verschiebung des Nullpunkts der Querschnitt-Dehnungskurven nach der Druckseite hin ermittelt. Den Zuständen 3 u. 4 liegt eine Veränderung des Betongefüges (Rissbildung) zugrunde. Solche Auflockerungen können dadurch entstehen, weil der Feinmörtel im Beton eine größere bleibende Dehnung besitzt als die groben Zuschlagstoffe. Daher kann beim Entlasten die Formänderung des Zuschlagstoffes die des Zementleims übertreffen. Weil die bleibenden Dehnungen der Eisen im Eisenbeton sehr klein sind, so treten im Beton vorwiegend Risse an den Berührungsflächen mit den Moniereisen auf. (Z. Ver. dtsh. Ing. 81. 541—43. 8/5. 1937. Braunschweig, Techn. Hochsch.) ELSNER V. GRONOW.

F. M. Lea, *Zerstörung von Beton durch chemischen Angriff*. (Rev. Matér. Construct. Trav. publ. 1937. 73—81. April. — C. 1936. II. 1598.) ELSNER V. GRONOW.

Paul Abeles, *Die Rostgefahr von Eisenbetonkonstruktionen bei Ribbildung*. Auf Grund neuerer Veröffentlichungen (29 Literaturangaben) u. eigener Vers.-Ergebnisse kommt Vf. zu der Schlußfolgerung, daß für die Rostgefahr im Eisenbeton die Beschaffenheit des Betons in wesentlich höherem Maße als die Ribbildung maßgebend ist. Durch nicht entsprechende Bauausführung u. konstruktive Mängel können bes. infolge Schwindbeanspruchung wesentlich größere Risse auftreten als infolge Belastung des Bauwerkes. Bei porösem Beton entstehen Rostbildung, auch ohne Risse, daher ist die Verwendung eines dichten Betons von allergrößter Wichtigkeit. Es muß daher durch entsprechende konstruktive Gestaltung u. Bauausführung getrachtet werden, die Ribbildung nur auf stat. Risse infolge Belastung zu beschränken. Unter Voraus-

setzung gleichmäßiger Betonbeschaffenheit kommt als Berechnungsverf. nur die Bemessung nach dem Sicherheitsgradverf. unter Berücksichtigung der tatsächlichen Vers.-Ergebnisse in Betracht. (Zement 26. 107—11. 124—11. 146—48. 4/3. 1937.) FKE.

Berrer, *Die Kornzusammensetzung der Geschiebe im Oderlauf und deren Eignung zur Betonbereitung*. Der Feinheitsgrad zahlreicher im Bett der Oder zwischen Kosel u. Küstrin entnommener Kiessandproben u. die mit diesen Zuschlagstoffen erzielten Betonfestigkeiten sind mitgeteilt. (Bautechn. 15. 270—74. 14/5. 1937.) GRON.

K. Walz, *Beurteilung der Gesteinseigenschaften von Kies als Zuschlag zu Betonfahrbahnen*. (Vgl. C. 1937. I. 3850.) Verschied. Kies- u. Splittsorten, Kalkstein u. Porphyr wurden durch 50 Frostwechsel u. durch nachfolgendes Kollern auf ihre Beständigkeit geprüft. Die Zahl von 25 Frostwechseln, die Din DVM 2104 vorsieht, wurde für Trümmergestein als nicht genügend erachtet. Ungünstige Gesteinseigg. lassen sich ziffernmäßig durch Angabe der Feinheitsmoduln vor u. nach dieser Behandlung erfassen. Die geringere Güte stärker wasseraufnahmefähigen Gesteins wird durch die Verringerung des Wasserzementwertes u. die bessere Haftung zwischen Mörtel u. Zuschlag häufig ausgeglichen. Gesunde Zuschlagstoffe zeigen in der Bruchfläche des Betons bei Korngrößen von 7—30 mm keine Zerstörungen, wohl aber wurden Bruchflächen an minderwertigem Kiesel festgestellt. Eine Beurteilung der Gesteinsfestigkeit auf Grund der Betonfestigkeit, die meist sehr viel kleiner ist, ist nicht möglich. Frostschutz des Betons wird in erster Linie durch Verarbeitung eines dichten Mörtels erzielt. (Betonstraße 12. 80—87. April 1937.) ELSNER v. GRONOW.

I. T. Kleinberg, *Mikroskopische Untersuchung säurefester keramischer Massen*. Als Ergänzung der chem. Unters. empfiehlt Vf. die mkr. Unters. der für säurefeste Waren verwendeten Schamotte u. des Bindemittels nach Brennen bei 500, 800 u. 1200°. Als Beispiele werden Unters. des Brechungsindex nach der Immersionsmeth. an Ausgangsstoffen u. an Rückständen der Säurebehandlung mitgeteilt. (Feuerfeste Mater. [russ.: Ogneupory] 5. 30—32. Jan. 1937. Leningrad, Inst. f. feuerfeste Stoffe.) R. K. MÜ.

A. M. Trachtenberg, *Vergleich einiger Methoden der Bewertung der Qualität von Dinas*. Als Verf. zur Bewertung von Dinas vergleicht Vf. die Best. der D., der Mikrostruktur u. des therm. Ausdehnungskoeffizienten. Letztere Meth. erscheint am zweckmäßigsten, da sie den besten Anhalt für das Verh. des Materials unter den bei der techn. Verwendung herrschenden Bedingungen liefert. (Feuerfeste Mater. [russ.: Ogneupory] 5. 33—46. Jan. 1937. Charkow, Inst. f. feuerfeste Stoffe.) R. K. MÜLLER.

Paul S. Roller, *Die Bestimmung der Kornabstufung keramischer Pulver durch einen Korngrößenluftsieber*. Das Arbeiten mit dem C. 1932. II. 2510 beschriebenen App. u. seine Vorteile werden behandelt. Es werden Korngrößenanalysen, beginnend mit der Fraktion 0—5 μ , für Flintstein, Feldspat, Pyrophyllitquarz, 2 engl. Porzellanerden u. für Talkum mitgeteilt. (J. Amer. ceram. Soc. 20. 167—74. Mai 1937. New Brunswick, N. J., U. S. Bur. of Mines.) PLATZMANN.

A. Travers und **F. Clause**, *Nachweis und Bestimmung der Calciumaluminat in hydraulischen Bindemitteln*. 1. Portlandzement. 2 g der sehr fein gepulverten Probe wurden 5—30 Min. in 500 cem W. gekocht. Das Verhältnis $Al_2O_3 : CaO$ blieb konstant 0,634, d. h. nahe dem theoret. Wert für $Al_2O_3 \cdot 3 CaO$ (0,652). Vff. nehmen an, daß bei koll. Zerkleinerung des Materials der theoret. Wert erreicht werden kann. Das entsprechende Verhältnis bei hydratisiertem Zement betrug nur 0,530. Vff. erklären die höhere Alkalität möglicherweise mit Hydrolyse anwesender hydratisierter Ferrite. 2. Schmelzement. Hier wurden 0,2 g in 500 cem W. gekocht. Das Verhältnis $Al_2O_3 : CaO$ betrug 1,25—1,30 (nach 3 Stdn.). Der theoret. Faktor für Monocalciumaluminat = 1,76. Auch hier werden die Ferrite für die höhere Alkalität verantwortlich gemacht. Nur $\frac{3}{4}$ des Gesamtaluminats sind wasserlös., $\frac{1}{4}$ liegt wahrscheinlich als unlösl., wenig hydrolysierbares tern. Salz $SiO_2 \cdot Al_2O_3 \cdot 2 CaO$ vor. 3. Hochofenzement. Reines Sulfoaluminat der Zus. $Al_2O_3 \cdot 3 CaO \cdot 2,5 CaSO_4 \cdot 30 H_2O$ verhält sich in heißem W. wie ein Doppelsalz u. nicht wie ein Komplexsalz. Es gibt unter den angegebenen Bedingungen alles Aluminat an die Lsg. ab. Bei der Behandlung eines Hochofenzements (2 g) mit heißem W. erhielten Vff. eine Verhältniszahl für $Al_2O_3 : CaSO_4$ von 0,183, woraus hervorgeht, daß das $CaSO_4$ einen Teil der Al_2O_3 der Schlacke als Ca-Aluminat „mobilisiert“ u. damit das Gleichgewicht des ursprünglich vorhandenen $Al_2O_3 \cdot 2 CaO \cdot SiO_2$ gestört hat. Es erscheint möglich, daß in den hydratisierten Hochofenzementen ein Teil der Al_2O_3 in Form des Sulfosalzes vorhanden ist. — Alle hier angegebenen Analysenwerte sind nur annähernd genau. (Verre Silicates ind. 8. 128—31. 15/4. 1937.) ECKSTEIN.

H. Wagner, *Chemische Untersuchung von Baustoffen*. Vf. beschreibt die Best. des Mischungsverhältnisses von Mörtel u. Beton, die Unters. von Bausanden auf Ggw. von Humussubstanzen u. tonigen Stoffen sowie kohligen Anteilen u. Schwefelverbb., die Prüfung von Ziegeln auf Geh. an lösl. bzw. ausblühenden Stoffen, die Begutachtung von Natur- u. Kunststeinen, die Unters. von Putzschäden, die Unterss. von Grund- u. Oberflächenwassern sowie von Bodenproben, die Best. der freien Kohlensäure im W., die Prüfung von Ton u. Bitumen für den Straßenbau u. endlich die Unters. von Dachpappen wie Anstrichstoffen. (Chemiker-Ztg. 61. 265—67. 27/3. 1937. Nürnberg, Bayr. Landesgewerbeanst., Chem. Abt.) PLATZMANN.

Erie Enameling Co., übert. von: **Daniel D. Wheeler**, Erie, Pa., V. St. A., *Erzeugung von mehrfarbigen Emailüberzügen*. Die naß aufgetragene Grundsicht wird getrocknet; auf die trockene Schicht wird dann ein Naßemail in Form von einzelnen Tropfen aufgebracht, die schnell trocknen u. das Emailpulver in Form kleiner Erhöhungen zurücklassen. Hierauf wird von der Seite her ein anders gefärbtes Email aufgespritzt, wodurch die Erhöhungen einseitig mit dem Farbemail überzogen werden. Schließlich wird eingebrannt. Wichtig ist, daß alle verwendeten Emails dieselben Bestandteile enthalten. (A. P. 2076 329 vom 15/1. 1932, ausg. 6/4. 1937.) MARKHOFF.

Norton Co., übert. von: **Charles Herbert Quick**, Worcester, und **Milton Ferdinand Beecher**, Holden, Mass., V. St. A., *Schleifkörper*. Schleifkörner, ein verglasbares keram. Bindemittel u. W. werden zu einem Brei vermischt, in welchen ein Glas u. ein Stabilisierungsmittel, wie Saponin o. dgl., eingeführt werden. Die porige M. wird verformt, getrocknet u. gebrannt. (Can. P. 360 657 vom 12/1. 1935, ausg. 22/9. 1936.) HOFFMANN.

Bakelite Ltd., London, *Blattförmige Schleifmittel*. Man überzieht eine faserstoffhaltige Unterlage mit einer Harzlg., die in einem Nichtlöser emulgiert ist, streut Schleifkörner darüber u. härtet den Harzfilm. Z. B. löst man ein aus Kresol, CH_2O , Holzöl u. Hexamethylentetramin hergestelltes Harz in einem Gemisch von Xylol u. Butylacetat, emulgiert den Lack in W. mittels Triäthanolamin, streicht die Emulsion auf Papier u. verfährt wie oben angegeben. Die Emulgation des Lackes soll ein zu tiefes Eindringen desselben in die Unterlage verhindern u. sie dadurch elast. erhalten. (E. P. 457 963 vom 13/6. 1935, ausg. 7/1. 1937.) SARRE.

Fritz Wollner, Ratten (Steiermark), und **Richard Wollner**, Brunn a. Geb. (Niederösterreich), *Herstellung von Gläsern hoher Durchlässigkeit für ultraviolette Strahlen*, wobei die Red. der Gläser mittels NH_3 bewirkt wird, indem dem Glasgemenge NH_4OH -Lsg. oder Ammonsalze, mit Ausnahme der durch Dissoziation O_2 liefernden Salze, zugesetzt werden. (Oe. P. 149 192 vom 23/2. 1935, ausg. 10/4. 1937.) KARMAUS.

General Electric Co. Ltd., London, und **John Henry Partridge**, Wembley, Middlesex, England, *Hitzbeständiges Glas* mit hohem elektr. Widerstand u. einem Ausdehnungskoeff. zwischen 5 u. 3×10^{-6} , das nicht mehr als 55 (%) SiO_2 u. nicht mehr als 12 CaO enthält, bei dem die Summe von CaO u. ZnO nicht weniger als 13,5 beträgt u. in dem kein oder weniger als 2 Alkalien enthalten sind. (E. P. 459 065 vom 25/11. 1935, ausg. 28/1. 1937.) KARMAUS.

A. N. Woid, USSR, *Mittel zur Verhinderung des Anlaufens und Einfrierens von Glasscheiben*, bestehend aus einer Schmelze von Borvasclin (65 Teile), Glycerin (25 Teile) u. Paraffin bzw. Stearin (10 Teile). (Russ. P. 48 946 vom 26/2. 1936, ausg. 31/8. 1936.) RICHTER.

Chemische Forschungsgesellschaft m. b. H., München (Erfinder: **Willy O. Herrmann**, München, und **Erich Baum**, Haifa), *Sicherheitsglas*. Die zwischen Glasscheiben angeordnete elast. Zwischenlage ist stellenweise in der Weise unterbrochen oder geschwächt, daß ein Randstreifen oder eine Unterteilung in mehrere größere Flächen derart entsteht, daß der überwiegende Teil der Glasfläche durch Schutzschicht gegen Splitterung gesichert ist. An den Unterbrechungsstellen ist eine Zwischenlage aus Papier, Gelatine oder dgl., also aus einem Werkstoff minderer Festigkeit als die elast. Zwischenlage vorhanden. (D. R. P. 644 828 Kl. 39 a vom 15/3. 1931, ausg. 14/5. 1937.) SCHLIT.

Duplate Corp., Pittsburgh, übert. von: **James W. Kamerer** und **Earl L. Fix**, New Kensington, Pa., V. St. A., *Verbundglas*. Die Zwischenschicht besteht aus einer Nitrocellulose, die eine Zeitlang einer hinsichtlich ihrer Feuchtigkeit genau kontrollierten Atmosphäre ausgesetzt gewesen ist, so daß sie einen gleichmäßig verteilten Feuchtigkeitsgeh. von 1,2—1,8% besitzt. Mittels eines in W. lösl. Klebmittels werden

die Filme schließlich mit den Glasplatten verbunden. (Can. P. 359 726 vom 25/5. 1935, ausg. 11/8. 1936.) PROBST.

Ditta Christian Seltmann, Weiden, Deutschland, *Keramische Masse*, bestehend aus einem Gemisch aus Ton, Quarz, Feldspat u. Al_2O_3 oder $Al(OH)_3$. (It. P. 339 077 vom 31/5. 1935.) HOFFMANN.

Harbison-Walker Refractories Co., übert. von: **Frederic A. Harvey** und **Raymond E. Birch**, Pittsburgh, Pa., V. St. A., *Feuerfeste Masse*, bestehend aus 40 bis 55% Magnesit, bis zu 30% Cr-Erz (I) u. 25—55% Olivin (II). II soll mindestens in der gleichen Menge in der M. enthalten sein wie I. (Can. P. 360 647 vom 24/7. 1935, ausg. 22/9. 1936. A. Prior. 16/7. 1935.) HOFFMANN.

Harbison-Walker Refractories Co., übert. von: **Frederic A. Harvey** und **Raymond E. Birch**, Pittsburgh, Pa., V. St. A., *Feuerfeste Masse*, bestehend aus 50% u. mehr Cr-Erz, wenigstens 10% Olivin (I) u. Magnesit (II). Das Mengenverhältnis von I u. II in der M. soll zwischen 1:4 u. 4:1 liegen. (A. P. 2 077 796 vom 16/7. 1935, ausg. 20/4. 1937.) HOFFMANN.

Harbison-Walker Refractories, übert. von: **Frederic A. Harvey** und **Ramond E. Birch**, Pittsburgh, Pa., V. St. A., *Feuerfester Stein*. Dieser wird aus einer M. hergestellt, die aus grobgemahlenem Forsterit u. einem Mg-reichen Bindemittel besteht, welches etwa 3—30% CaO enthält. In der Gesamtmasse sollen 0,8—6% CaO enthalten sein. (A. P. 2 077 795 vom 13/6. 1935, ausg. 20/4. 1937.) HOFFMANN.

Zakłady Elektro Spółka z ograniczoną poręką, Kaziska Górne, Polen, *Feuerfester Beton*. Man vermengt 80 (Vol.-%) calcinierter Tonerde mit 20 Tonzement u. erhält auf diese Weise eine feuerfeste M. mit etwa 88% Al-Geh. u. einer Feuerfestigkeit von etwa 38 Sk. (Poln. P. 23 808 vom 20/11. 1935, ausg. 10/11. 1936.) KAUTZ.

Aktiebolaget Silikatlicens, Malmö, Schweden, *Herstellung von bei gewöhnlicher Temperatur erhärtendem Beton*, dessen bindemittelbildende Komponenten im wesentlichen aus hydraul. kalkhaltigen Substanzen, vorzugsweise Zement, u. einer zur Überführung dieser Substanzen in Hydrosilicate abgepaßten Menge fein verteilten nicht puzzolan. SiO_2 -Materials (SiO_2 -reiche Bergarten, Sand, Quarz) bestehen, dad. gek., daß das SiO_2 -Material durch Naßmahlen in Rührwerken oder dgl. fein verteilt wird, wobei darauf zu achten ist, daß das Mahlgut vor der Einmischung von Metallteilchen, Carbiden oder dgl. bzw. Lsg.-Prodd. davon geschützt wird, vorzugsweise dadurch, daß die Mahleinrichtung mit Steinen oder C-armen Stahlorten ausgefüllt ist u. daß man als Mahlkörper Material gleicher Beschaffenheit verwendet. — Man arbeitet gegebenenfalls in Ggw. von Dispersionsmitteln oder reaktionsfördernden Stoffen, wie $CaCl_2$. Das Mahlgut kann auch solchen elektr. Ladungsverhältnissen ausgesetzt werden, daß etwa anwesende Metalle, Carbide oder dgl. an der Adsorption durch das Silicatmaterial gehindert werden, z. B. durch Regelung des pH-Wertes. (Schwed. P. 89 212 vom 7/6. 1934, ausg. 4/5. 1937.) DREWS.

Richard Bitmead, French polishing and enamelling: a practical work of instruction. London: Technical press. 1937. (119 S.) 2 s. 6 d.

Franz Rauls, Der Gips. Bd. 2. Wien u. Leipzig: Hartleben. 1937. 8° = Chemisch-techn. Bibliothek. Bd. 406.

2. Der Gipsarchitekt. Bildende Künste, Putz... (VIII, 330 S.) M. 8.50; geb. M. 9.50.

[russ.] **Ja. O. Scherman**, Die Kontrollmethoden in der Feinkeramik. Leningrad: Onti. 1937. (171 S.) Rbl. 2.75.

VII. Agrikulturchemie. Schädlingsbekämpfung.

R. L. Bowron, *Basische Ofenschlacke als wertvolles Nebenprodukt der Ensley-Werke*. Herst. u. Verwendung von aufbereiteten bas. Ofenschlacken mit 14—20% P_2O_5 für Dünge Zwecke. (Min. and Metallurgy 18. 198—99. April 1937.) HOCHSTEIN.

P. A. Baranow und **I. A. Kressalowa**, *Über einige Eigenschaften von Ammonsalpeter*. Gekörnter Ammonsalpeter (AS) ist stärker hygroskop. als nicht gekörnter, läßt sich aber dennoch gut streuen. Nur ein Teil der aus der Luft aufgenommenen Feuchtigkeit bleibt an der Oberfläche der Krystalle bzw. Teilchen, u. zwar um so weniger, je mehr das Prod. zum Backen neigt. Mit fortschreitender Feuchtigkeitsaufnahme geht also der Feuchtigkeitsgeh. der äußersten Schicht infolge der Verminderung der Zwischenräume zwischen den Krystallen im Innern beim Zusammenbacken zurück. Feinkrystalliner, paraffinierter AS u. Gemisch von AS mit Phosphatmehl sind am

wenigsten hyroskop.; letzteres Gemisch wird als Anwendungsform für AS wegen seiner günstigen physikal.-chem. Eigg. bes. empfohlen. (Z. chem. Ind. [russ.: Shurnal chimicheskoi Promyshlennosti] 13. 1462—67. Dez. 1936.) R. K. MÜLLER.

T. T. Demidenko und E. F. Timofejewa, *Azotobacter als Stickstoffquelle für höhere Pflanzen*. *Azotobacter* u. *Azotogen* können als N-Dünger unter Zuckerrüben verwendet werden; sie ergeben eine erhebliche Ertragszunahme. Azotogen begünstigt überdies die Zuckeranreicherung u. den absol. u. relativen Zuckergeh. der Wurzeln. Azotogen reichert ferner den Boden mit N an, was einen günstigen Einfl. auf den nächstjährigen Ertrag hat. (C. R. [Doklady] Acad. Sci. URSS [N. S.] 14. 205—08. 1937.) SCHÖNFELD.

T. T. Demidenko und E. F. Timofejewa, *Rolle des Strohes als Kohlenhydratquelle für Knöllchenbakterien*. Unter Korn- u. Hülsenfrüchten wirkt gehacktes Stroh negativ auf den Ertrag von Soja u. Erbsen, teilweise wegen der denitrifizierenden Wrkg. u. teilweise wegen der intensivierten Bakterienbildg., welche die mobile organ. Substanz in eine schwerer assimilierbare Form verwandeln. Wird der geimpfte Boden mit Stroh gedüngt, so nimmt der Ertrag an Hülsenfrüchten erheblich zu, wegen intensivierten Bakterienwachstums u. Assimilation von mol. N. Bei gemeinsamer Verwendung von PK u. mit Knöllchenbakterien geimpftem Stroh nimmt der Ertrag an Soja u. Erbsen merklich zu, infolge der gesteigerten Bakterienbildg. in Ggw. der durch Strohzers. gebildeten Kohlenhydrate. Die Menge u. das Gewicht der Knöllchen wird merklich vermehrt durch Zufuhr von Stroh u. der Bakterien, ebenso der Geh. an N in den Wurzeln. Samen, Stroh u. Knollen. Die Samenzahl in Soja u. Erbsen wird erhöht bei den mit PK u. Stroh u. mit Knöllchenbakterien geimpften Gefäßen. (C. R. [Doklady] Acad. Sci. URSS [N. S.] 14. 209—12. 1937.) SCHÖNFELD.

T. T. Demidenko und E. F. Timofejewa, *Einfluß der Knöllchenbakterien und des Azotobacter auf den Ertrag von Leguminosen und Cerealien bei gemeinsamer Aussaat*. Die Knöllchenbakterien liefern N nicht nur an Erbsen, auf deren Wurzeln sie wachsen, sondern auch an auf demselben Boden wachsenden Hafer. Die N-Assimilation durch Hafer dürfte dem in großen Mengen von den Bakterien entwickelten NH_4 zuzuschreiben sein. Die Bakterien fixieren so viel N, daß die Pflanze nicht imstande ist, das ganze NH_4 zu absorbieren; das NH_4 gelangt in die umgebende Lsg., so daß der Hafer imstande ist, den N aufzunehmen. Werden Hafer u. Erbsen gemeinsam in einem mit einer Mischkultur von *Azotobacter* u. Knöllchenbakterien versehenen Boden gepflanzt, so wirkt das günstig auf die Entw. des Hafers u. etwas ungünstig auf Erbsen. (C. R. [Doklady] Acad. Sci. URSS [N. S.] 14. 231—33. 1937.) SCHÖNFELD.

E. Jordan, *Stallmistersatzstoffe*. Bericht über vergleichende Düngerverss. mit Stallmist u. Stallmistersatzstoffen. (Obst- u. Gemüsebau 83. 55. 15/4. 1937. Berlin.) GRIMME.

U. Springer, *Zur Kenntnis einiger bekannter Handelshumusdüngemittel, ein Beitrag zur ihrer Beurteilung und Bewertung*. Die wichtigsten Funktionen des Humus, nämlich die günstige Beeinflussung des Luft- u. W.-Haushaltes des Bodens u. vor allem sein Sorptions-, Austausch- u. Pufferungsvermögen, sind hauptsächlich den schwer zersetzlichen, stabilen Stoffgruppen (Huminsäuren, Ligninen u. gewissen Hemicellulosen) u. unter diesen vorzugsweise wiederum den Huminsäuren u. ihren Zwischenstufen zuzuschreiben. Hieraus ergeben sich Richtlinien u. Verff. zur Beurteilung u. Bewertung der Humusdüngemittel, bes. ihrer organ. Substanz. Die Ergebnisse der Unters. u. Bewertung von Huminal A u. B, Nettolin u. Biohum werden eingehend besprochen. Chem. u. biol. reaktionsträge, alkaliumlös. (inakt.) Stoffe liegen in allen 3 Düngemitteln nur in unbedeutender Menge vor; C/N-Verhältnis, Rk. u. Pufferungsvermögen genügen den Anforderungen. Weitere Einzelheiten im Original. Vorschläge zur Verbesserung dieser Düngemittel. (Bodenkunde u. Pflanzenernährg. 3 (48). 139—88. 1937. München, Bayer. Oberbergamt.) LUTHER.

G. Sessou und H. Schell, *Düngungsversuche mit Nettolin im Vergleich mit Kompost und Stallmist*. Bei einem 4-jährigen Wiesendüngungsvers. wurde durch Nettolin (50 dz/ha) u. in geringerem Maße auch Kompostdüngung (150 dz/ha) der Kräuteranteil vermindert. Beide Dünger wurden im 1. Jahre zu ca. 50% der Gesamtwrg. auswertet, während die anderen 50% sich auf die nächsten 3 Jahre verteilten. Die Ertragssteigerung durch Nettolin war durchschnittlich $2\frac{1}{2}$ —3-mal so groß wie die durch Kompostdüngung erzielte. Bei einem 4-jährigen Vers. auf Ackerland erzielten Nettolin u. Stallmist (30 bzw. 300 dz/ha) in den ersten 2 Jahren zu Kartoffeln u. Körnermais keine wesentlichen Ertragssteigerungen, wirkten sich bei Mais aber beide

reifeverzögernd aus. Im 3. Jahre äußerte nach gleichmäßiger n. mineral. Vollendung Nettolin bei Weizen eine stärkere Nachwrgk. als Stallmist; beide erhöhten den Anteil an größeren Körnern u. verbesserten die Güte des Korns, setzten aber das 1000-Korngewicht herab. Im 4. Jahre blieben Trockensubstanz- u. Zuckergeh. von Zuckerrüben unbeeinflusst, Rüben- u. Blatterträge wurden aber durch Nachwrgk. von Nettolin u. noch mehr von Stallmist derart gesteigert, daß der Vers. fortgesetzt werden muß. (Bodenkunde u. Pflanzenernährg. 3 (48). 239—54. 1937. Gießen, Inst. f. Pflanzenbau u. -züchtung.) LUTHER.

Antonin Némec, *Über die ertragssteigernde Wirkung der Kalidüngung zu Kartoffeln unter Berücksichtigung der Bodenreaktion.* Stärker saure Bodenrk. ($pH < 5,5$) hemmte die günstige Auswrgk. einer K-Düngung. Auf solchen Böden setzte K-Düngung den Stärkegeh. der Knollen herab, u. zwar am stärksten Kainit, am wenigsten Kalimagnesia. Auf Böden mit $pH > 5,5$ verminderten Kainit u. 40er K-Düngesalz den Stärkegeh. nur geringfügig, während die schwefelsauren K-Salze ihn deutlich steigerten. (Ernährg. d. Pflanze 33. 161—65. 15/5. 1937. Prag.) LUTHER.

K. Schmalfuß, *Der Einfluß von organischer Düngung und Mineraldüngung auf den Fruchtbarkeitszustand und die biologische Tätigkeit des Bodens.* (Vgl. C. 1937. I. 3537.) In Fortsetzung früherer Verss. (vgl. LEMMERMANN, ENGEL u. BEHRENS, C. 1935. II. 578) wird gezeigt, daß der Einfl. einer Mineraldüngung auf den Fruchtbarkeitszustand u. die biol. Tätigkeit des Bodens wahrscheinlich nicht direkter Natur ist, sondern abhängt von einer unter dem Einfl. der Mineraldüngung vermehrten oder verminderten Bldg. organ. Substanzen, die als Ernterückstände im Boden verbleiben u. den Kleinlebewesen als C-Quelle dienen. Diese Anreicherung eines Bodens an organ. Substanz infolge reichlicher Mineraldüngung ist jedoch derart gering, daß sie zur Erhaltung der Bodenfruchtbarkeit auf die Dauer nicht ausreicht. (Bodenkunde u. Pflanzenernährg. 3 (48). 202—10. 1937. Berlin, Univ.) LUTHER.

M. F. Morgan, *Bodenänderungen durch Stickstoffdüngung.* (Vgl. C. 1937. I. 3537.) (Rep. Connecticut agric. Exp. Stat. Bull. 59. 367—449. 1935. New Haven [Conn.].) GRIMME.

Kisaburo Shibuya, Hideaki Saeki und Kenhan Ryu, *Die Veränderungen des Oxydation-Reduktionspotentials von Bewässerungsböden.* II. Laterit- und Sandsteinschieferböden. (I. vgl. C. 1936. I. 4613.) Verss. ergaben, daß r_H sich mit verändertem pH ändert. Bewässerung senkt r_H . Durch Mischen mit reinstem Fe_2O_3 tritt eine weitere Senkung ein, desgleichen durch Zusatz von $HgCl_2$. Vorhandenes Fe_2O_3 (Lateritböden) erhöht letztere Wirkung. Mannitzusatz erhöht n. r_H , durch Bewässerung tritt jedoch wieder eine Senkung ein. Arbeitet man statt mit den Böden mit deren W.-Auszugs, so treten die Änderungen mit obigen Zusätzen nicht ein. (Bull. agric. chem. Soc. Japan 12. 153—55. Dez. 1936. [Nach engl. Ausz. ref.]) GRIMME.

George S. Collingridge, *Haushaltinsekticide.* Vorschriften zur Herst. von Fliegenspritzmitteln, Fliegenpapieren u. a. Insekticiden auf Basis von Pyrethrum, Derris, Phenolen u. wirksamen, organ. Lösungsmitteln. (Manufactur. Chemist pharmac. fine chem. Trade J. 8. 114—16. April 1937.) GRIMME.

R. B. Stoddard, *Landwirtschaftliche Insekticide. Die wachsende Verwendung von Derris, Cube und Pyrethrum.* Ausblicke. Situationsbericht. (Soap 13. Nr. 4. 95—99. April 1937.) GRIMME.

Frederick E. Dearborn, *Homologe von Pariser Grün.* III. Glieder der Öl- und Linolsäurereihe. (II. vgl. C. 1936. II. 3347.) Im Verfolg früherer Verss. wurden Cu-As-Mischverbb. mit Croton-, Öl-, Eruca- u. Linolsäure hergestellt. Die Verb. waren nach ihrer Zus. Mischsalze aus 3 $CuAs_2O_4$ u. 1 fettsaurem Cu; sie enthalten $CuO : As_2O_3$ im Verhältnis 4 : 3, gleichen also vollkommen dem Pariser Grün. Toxicitätswerte werden später mitgeteilt. Die Crotonsäureverb. bildet feine, wollige Nadeln oder Platten, F. 72°. Sie ist lösl. in 12 Teilen W. (20°), in Ä., A. u. CCl_4 , die Ölsäureverb. hatte F. ca. 100°, sie ist lösl. in Ä., A. u. CCl_4 , die Erucasäureverb. kryst. aus A. in langen, feinen Nadeln, F. 33—34°, u. ähnelt in ihren Löslichkeitsbedingungen der Ölsäureverbindung. (J. econ. Entomol. 30. 140—43. Febr. 1937.) GRIMME.

Harold Waters und Eugene Witman, *Untersuchungen über Calciumarsenat.* Die Verss. ergaben, daß die Pflanzenschädlichkeit von Ca-Arsenat in hohem Maße von der Art seiner Herst. abhängt. Starkes u. lang anhaltendes Rühren der CaO-Milch mit As_2O_5 führt zu Präpp. mit höchstens 0,5 freiem, in W. lösl. As_2O_5 , während bei Verkürzung der Rührdauer 3—4% in W. lösl. As_2O_5 gefunden wurde. Ein solcher

Geh. ist entschieden blattschädlich. (J. econ. Entomol. 30. 204—10. Febr. 1937. Columbus.) GRIMME.

Pierre Lepesme, *Äußere Wirkung von Arsenverbindungen auf Insekten*. Die As-Verbb. kommen als Kontaktgifte für europäische Verhältnisse wegen der Vergiftungsgefahren für Mensch u. Tier nicht in Frage, wohl aber zur Heuschreckenbekämpfung in Afrika. (C. R. hebdom. Séances Acad. Sci. 204. 717—19. 1/3. 1937.) GRIMME.

S. W. Harman und **T. W. Reed**, *Apfelspinnerbekämpfung mit Bleiarsenatsatzmitteln*. Bericht über Spritzverss. mit Nicotinsulfat, Phenothiazin, bas. Zn-Arsenat u. bas. Cu-Arsenat im Vgl. mit Pb-Arsenat. Letzteres war allen anderen Mitteln überlegen, doch werden Mischungen angegeben, die genügende Wrkg. zeigten. (J. econ. Entomol. 30. 82—86. Febr. 1937. Geneva.) GRIMME.

Conrad C. Johnson, *Chlorpikrin*. Sammelbericht über die bewährten Verff. zur Herst. von Chlorpikrin u. dessen Verwendung zur Entwesung u. Schädlingsbekämpfung. (Chem. Industries 40. 281—83. März 1937.) GRIMME.

Schunajew, *Die Ergebnisse der Anwendung der Methode der Massenvernichtung von Nagetieren mit Chlorpikrin*. Kurzer Bericht über die erfolgreiche Anwendung von mit Chlorpikrin getränkten Wattebäuschen zur Bekämpfung von Nagetieren. (Kriegs-Sanitätswesen [russ.: Wojenno-sanitarnoje Djelo] 1937. Nr. 1. 55—56.) KLEVER.

Walter Scheele, *Eine Methode zur quantitativen Bestimmung der Humussäuren in humushaltigem Material*. Kurze Besprechung der Herst. von Humusextrakten u. der Best. der Humussäure in diesen durch das oxydimetr. u. colorimetr. Verfahren. Zur Ermittlung des Äquivalentgewichtes von Humussäuren (vgl. SCHEELE u. STEINKE, C. 1937. I. 2507 u. früher) erwiesen sich 2 Titrationsverff. als bes. geeignet: a) Die konduktometr. Titration einer aus einer Humatlg. bekannten Geh. erzeugten Humussäurefällung mit NaOH, bzw. — auch für Hymatomelansäuren anwendbar — die konduktometr. Titration einer alkoh. Lsg. von Hymatomelansäure bekannten Geh. mit alkoh. NaOH. b) Die konduktometr. Titration einer gesätt. — besser schwach alkal. — Natriumhumatlg. mit Ba-, Ca- oder Cu-Chlorid. Angabe einer Arbeitsvorschrift, bei der beide Verff. kombiniert werden u. zur Konstanthaltung der Leitfähigkeit während der Humatldg. die Titration in Ggw. überschüssigen BaCl₂ in der Lsg. ausgeführt wird. Das Verf. gestattet die quantitative Best. der Humussäure mit einer Fehlergrenze von 2,5—3%; das Äquivalentgewicht echter, in NaF-Lsg. lösl. Humussäuren beträgt wahrscheinlich 200 ± 10%. (Bodenkunde u. Pflanzenernährg. 3 (48). 188—95. 1937. Greifswald, Univ.) LUTHER.

B. T. Mulwani und **A. G. Pollard**, *Bestimmung kleiner Mengen Natrium in Bodenlösungen, Extrakten usw.* Vergleichende Unters. über volumetr. Messung des Uranyl-Zinkacetatnd. nach BLENKINSOP (vgl. C. 1931. I. 974) u. colorimetr. nach MC CANCE u. SHIPP (vgl. C. 1932. I. 1931) bestätigten die Zuverlässigkeit des letzteren Schnellverfahrens. Wegen der Fällung des Tripelsalzes in 50%/ig. A. ist die Technik von MC CANCE empfindlicher gegen große Mengen K, die aber durch vorherige Behandlung mit HClO₄ entfernt werden können. (J. Soc. chem. Ind. 56. Trans. 128—29. April 1937. Imperial College of Science and Technol.) GROSZELD.

Franz Erich Eidmann, *Ein neuer Weg der Saatgutprüfung*. Beschreibung eines neuen Selenverf. der Saatgutprüfung. Verwendung findet NaHSeO₃. Die Selenprüfung von Saatgut — eine Farbmeth. — erfordert fast keine App., dauert höchstens 3 Tage, bei manchen Samenarten nur wenige Stdn., versagt auch nicht bei ruhenden Samen u. gestattet über die Feststellung der Keimpotenz hinaus auch ein Urteil über die Pflanzenpotenz. (Forschungsdienst 3. 448—55. 1/5. 1937. Eberswalde.) SCHOLZ.

RuhrchemieAkt.-Ges., Oberhausen-Holteln (Erfinder: **Carl Clar**, Oberhausen-Holteln, **Paul Schaller**, Oberhausen-Sterkrade, und **Heinrich Tramm**, Oberhausen-Holteln), *Lagerfähige und streubare Düngemittel* durch Einhüllen von körnigen, Ca(NO₃)₂ oder NH₄NO₃ enthaltenden Düngemitteln mit höher als diese schm., staubförmigen Stoffen, die Düngewrkg. haben können, unter Bewegung u. Anwendung von Wärme, dad. gek., daß die pulverförmigen Stoffe für sich allein auf eine oberhalb des F. des körnigen Düngemittels liegende Temp. erhitzt u. dann unter Bewegung mit den körnigen Düngemitteln zusammengebracht werden. Die erhitzten Stoffe haften fest auf den Düngemitteln u. bilden so eine Schutzschicht um diese. Das Verf. gestattet die Verwendung kleinerer App. bei kürzerer Behandlungszeit u. unter Vermeidung lokaler Überhitzung. (D. R. P. 644 578 Kl. 16 vom 15/5. 1932, ausg. 8/5. 1937.) KARST.

Bayerische Stickstoffwerke Akt.-Ges., Berlin, *Phosphatdüngemittel*. Bei der Calcinerung von Rohphosphaten in Ggw. von W.-Dampf u. SiO₂ wird ein kontinuierlicher Strom der agglomerierten Ausgangsstoffe in mehreren Stufen der Einw. heißer Gase ausgesetzt, wobei die Temp. in allen Stufen 1300° übersteigt u. in der zweiten u. folgenden Stufe die eutekt. Temp. überschreitet. Die Calcinerung erfolgt z. B. in der ersten Stufe bei Temp. von etwa 1380—1420° u. in der zweiten u. folgenden bei Temp. von 1430—1480°. Die Erhitzung der M. kann in einem oder mehreren Öfen durchgeführt werden, wobei die Heizgase im ersten Ofen im Gleichstrom u. im zweiten Ofen im Gegenstrom zu den Ausgangsstoffen geführt werden. Man erhält Phosphatdüngemittel mit hohem Geh. an citronensäurelös. P₂O₅. (E. P. 463 849 vom 27/7. 1936, ausg. 6/5. 1937.) KARST.

Aktiebolaget Astra Apotekarnas Kemiska Fabriker, Södertälje, Schweden, *Saatgutbeize bzw. Mittel zum Konservieren, Desinfizieren o. dgl.* Man verwendet Hg-Se-Cyanid oder eine Verb. vom Typ R(Hg(SeCN)₂), in die die Gruppe Hg(SeCN)₂ als komplexes negatives Ion eingeht u. in der R ein Alkalimetall ist oder eine Atomgruppe, die in Lsg. positive Ionen ergibt, wie Ammonium, Pyridin, Anilin o. dgl. (Schwed. P. 89 021 vom 16/11. 1935, ausg. 13/4. 1937.) DREWS.

Monsanto Chemical Co., St. Louis, Mo., übert. von: **Robert L. Sibley**, Nitro, W. Va., V. St. A., *Salzartige Verbindungen des Nicotins (I)*. Man setzt I in der Wärme mit Mercaptoarylthiazolen oder ihren Disulfiden (z. B. 2-Mercapto-, 2-Mercapto-6-phenyl-, 2-Mercapto-6-methyl-, 2-Mercapto-6-nitrobenzothiazol, Mercaptoxylyl-, Mercaptonaphthothiazol, Dibenzo-, Ditolythiazylädisulfid) um. — Schädlingsbekämpfungsmittel. (A. P. 2 077 960 vom 29/6. 1934, ausg. 20/4. 1937.) DONLE.

VIII. Metallurgie. Metallographie. Metallverarbeitung.

W. I. Rudsik, *Die Grundlagen der Theorie und der Berechnung von kernlosen Induktionsöfen*. Ableitung von Formeln zur Berechnung von Induktionsöfen für den Gebrauch der Metallurgen, die z. B. die für Stahlherst. konstruierten Öfen zum Schmelzen von Buntmetallen u. umgekehrt umbauen wollen. (Metallurgist [russ.: Metallurg] 1936. Nr. 3. 77—89.) V. FÜNER.

W. Spiers, *Kupolofenbetrieb*. Aufgaben des Kupolofens. Begichten u. Trennung der verschied. Gattierungen. Schmelzleistung. Windversorgung. Instandhaltung des Ofenfußes. Verwendung von Soda. Aufbau der Herdsohle. Herst. von Sondergußeisen. Abschlacken. Erfahrungen mit einem Windausgleichofen. (Foundry Trade J. 56. 327—28. 22/4. 1937.) HOCHSTEIN.

M. T. Davis III, *Verhalten des Mangans im Kupolofen*. Unters. über die Höhe des Mn-Abbrandes in Kupolöfen u. Best. seiner Abhängigkeit von der Art der Mn-Aufgabe. Einfl. der Temp. u. der Höhe des Mn-Einsatzes. (Trans. Amer. Foundrymen's Ass. 8. 592—605. April 1937.) HOCHSTEIN.

Hermann Ulich, **Carl Schwarz** und **Kurt Cruse**, *Wärmetönungen metallurgischer Reaktionen*. II. (I. vgl. C. 1933. I. 839.) Zusammenstellung von Wärmetönungen metallurg. Rkk., wie sie infolge Verbesserungen der Best.-Verf. u. genauerer Kenntnis der chem. Vorgänge in zum Teil starker Abänderung gegenüber der im Jahre 1932 veröffentlichten Zusammenstellung (vgl. C. 1933. I. 893) ermittelt worden sind. Unter Angabe der betreffenden Rk.-Formeln werden die Rk.-Wärmen in kcal für Verb. des C mit O₂, H₂ u. N₂, ferner für Verb. des H₂, für Oxyde, Carbide, Nitride, Halogenide, Sulfide, Phosphide, Cyanide, Carbonyle, für intermetall. Verb., Carbonate, Hydroxyde, Phosphate, Silicate, Aluminate u. für Schlacken aufgeführt. (Arch. Eisenhüttenwes. 10. 493—500. Mai 1937.) HOCHSTEIN.

L. W. Bolton, *Fortschritt bei der Herstellung von Gußeisen*. Überblick über die neuzeitliche Entw. bei der Herst. von hochwertigem Gußeisen, bes. hinsichtlich der Erzielung hoher Festigkeitswerte durch Legierungszusätze wie Ni, Cr, Mo, Cu u. Al sowie durch bes. Schmelz- u. Wärmebehandlungen. Herst. eines Sondergußeisens mit 40—47 kg/qmm Festigkeit. (Metallurgia 15. 69—70. Jan. 1937.) HOCHSTEIN.

C. H. Morken, *Gußeisen aus dem Elektroofen*. Auswahl u. Verwendung elektr. Schmelzöfen (Lichtbogen- u. Hochfrequenzöfen) für die Herst. von Gußeisen mit hoher Abnutzungsfestigkeit, Zugfestigkeit u. Dichte. Herst. von hitze- u. korrosionsbeständigem Gußeisen. Für verschleißfesten Guß, der durch Reibung von Metall auf Metall beansprucht wird, wird perlit. Gußeisen empfohlen. Für dessen Herst. eignet sich der Elektroofen wegen seiner genauen Einhaltung der Zus. u. der Schmelztemp.

bes. gut. Für Gußeisen, das von anderen Stoffen auf Verschleiß beansprucht wird, soll das Zementitgefüge in einer perlit. Grundmasse liegen. Das gleiche gilt auch für die für diesen Zweck geeigneten Legierungen mit Cr, Mo u. dgl., sowie für die Gußeisenlegierung Ni-Hard mit 4,5% Ni u. 1,5% Cr. Im Elektroofen hergestelltes Gußeisen mit hoher Festigkeit eignet sich für manche Verwendungszwecke besser als Stahlguß oder Schmiedestücke, da die hohe Festigkeit nicht auf Kosten der Ermüdungsfestigkeit u. Dämpfungsfähigkeit erzielt wird. Elektroguß Eisen erscheint bes. geeignet für hitze- u. korrosionsbeständiges Eisen, bes. auch für nichtwachsendes Eisen. Hierbei sollen die Gehh. an C, Si u. Cr oder Mo gering sein. Zu säurefestem Gußeisen gehört die Legierung Ni-Resist mit 2,9% C, 1,8% Si, 17% Ni, 2,25% Cr u. 6,5% Cu. Sie wächst nicht u. wird auch beim Erhitzen nicht härter oder weicher. (Iron Age 139. Nr. 17. 36—41. Nr. 18. 46—49. 120. 6/5. 1937.) HOCHSTEIN.

D. Diószeghy, *Der Einfluß des Formstoffes auf die Oberfläche und das Gefüge des Gußeisens*. Bei der Unters. ungar. im Gebrauch stehender Formsande für Gießereizwecke wurde festgestellt, daß die Prüfung auf Feuerbeständigkeit durch kleine Gußproben zweckmäßiger ist als jene mit Segerkegeln oder im Rohrofen. Die carbonatreichen Sande mit über 15% CaCO₃ sichern im frischen Zustande bei kleineren Gußstücken auch ohne Kohlenstaub eine reine Oberfläche, wenn die vom Eisen zutragene Wärmemenge zur Carbonatzers. ausreicht. Der Vf. empfiehlt die Verwendung von älteren Braunkohlen an Stelle von Steinkohlen zu Gießereizwecken. Der vom Formstoff verursachte Abkühlungsunterschied des Gußstückes hat bei hohem (C + Si)-Geh. schon eine feststellbare Wrkg. auf die Ausldg. des Gefüges. (Mitt. berg-hüttenmänn. Abt. kgl. ung. Palatin-Joseph-Univ. Sopron 8. 301—10. 1936. [Orig.: dtsh.; Ausz. engl.]) HOCHSTEIN.

W. Baukloh und F. Springorum, *Wasserstoffdurchlässigkeit und -Entkohlung von Gußeisen*. Durchführung von Verss. zur Best. der H₂-Durchlässigkeit u. H₂-Entkohlung von Gußeisen. Die H₂-Durchlässigkeit u. die Art der Entkohlung werden weitgehend durch die Graphitausldg. beeinflusst. Steigender Si-Geh. erhöht sowohl die Durchlässigkeit als auch die Entkohlung. Besprechung der verschied. Voraussetzungen für die Art der H₂-Diffusion auf Grund von Schlißbildern. Erörterung der Schwierigkeiten, die beim Alitieren des Gußeisens auftreten können. (Metallwirtsch., Metallwiss., Metalltech. 16. 446—49. 7/5. 1937.) HOCHSTEIN.

John D. Watson, *Gußeisen als Ersatz für Bronze*. Verwendung von korrosionsbeständigen dichten u. sauberen Gußstücken aus legiertem Sondergußeisen als Ersatz für Bronzeile bei Ventilen u. hydraul. Pumpenteilen. Als Sondergußeisen werden empfohlen Ni-Hard, Ni-Tensyl, Nicrosilal, Ni-Mol, Ni-Resist u. Hypocroide (12 bis 15% Ni, 6% Cu, 1,5—5% Cr). (Machinery [London] 50. 193—94. 13/5. 1937.) HOCHST.

Nils Årmann, *Die rostfreien Stähle im Wandel der Zeit*. Entw. der rostfreien Stähle in den letzten 20 Jahren. (Blad Bergshandtering. Vänner 23. 23—65. 1937.) BARN.

H. Hougardy, *Nichtrostende und säurebeständige Stähle*. Chem. Zus., Gefüge u. Festigkeitseigg. in geglühtem u. vergütetem Zustande, Korrosions- u. Hitzebeständigkeit sowie Anwendungsgebiete von Cr-, Cr-Mo-, Cr-Ni- u. Cr-Mn-Stählen. Austausch von Metallen u. Metalllegierungen durch rost- u. säurebeständige Stähle. So können diese Stähle mit Erfolg für Cu, Sn, Bronze, Messing, Nickel usw. verwendet werden. Ferner ermöglichen sie in vielen Fällen erst die wirtschaftliche Durchführung einer Reihe von chem. Arbeitsverff., die heute im großen Maßstabe in der Praxis verwirklicht werden, um den Belangen u. Notwendigkeiten der deutschen Wirtschaft gerecht zu werden. Erörterung bes. Austauschmöglichkeiten bei Bestecken u. Haushaltgeräten, bei Milkannen, beim Brunnenfilterbau, Dampfventilen sowie bei chem. Arbeitsverff. wie der Herst. u. Verarbeitung des Zellstoffes, der Fette, Öle u. Seifen. (Maschinenbau. Der Betrieb 16. 241—45. Mai 1937.) HOCHSTEIN.

A. G. Karelina und I. N. Miroljubow, *Der Einfluß der Oberflächenhärtung von Stahl auf die Ermüdungsgrenze*. Unters. der Abhängigkeit der Ermüdungsgrenze eines Stahles mit 0,47% C, 0,26% Si, 0,69% Mn, 0,045% P, 0,019% S, 0,14% Cr u. 0,15% Ni von der Tiefe der Härteschicht nach einer Oberflächenhärtung. Es wird von den Vff. eine Erklärung für die gefundene Abhängigkeit gegeben. (J. techn. Physik [russ.: Shurnal technitscheskoi Fiziki] 7. 492—97. März 1937.) HOCHSTEIN.

A. M. Gorbunow, *Stufenhärtung von Membranen mit gleichzeitigem Richten im Austenitzustand*. Als geeignetste Stufenhärtungsbehandlung für einen Stahl mit 0,84% C u. 0,26% Mn zur Herst. von Membranen für Automobilhüpen gibt der Vf. an: Er-

wärmung auf 720° mit einer Haltezeit von 4 Stdn., weitere Erwärmung auf 780° mit 3-std. Haltedauer, Abkühlung auf 600°, Erwärmung auf 680—700° mit 3-std. Haltedauer u. Erkaltung im Ofen bis auf 300°. Das Richten der Membrane soll im austenit. Zustande unter einer Presse erfolgen. (Spezialstahl [russ.: Katschestwennaja Stal] 5. Nr. 2. 52—53. 1937.)

S. S. Steinberg, W. W. Skljuev und S. S. Nossyrewa, Einfluß der Glüh-temperatur und der Korngröße auf die Geschwindigkeit der Austenitumwandlung und auf die Härbarkeit des Stahls. Erörterung von 2 Unters.-Reihen, u. zwar: Mkr. Unters. des Austenitumwandlungsverlaufes nach einer Erwärmung auf 800° u. auf 1100° u. Verss. mit Züchtung u. Zerstörung des Austenitkornes durch plast. Verformung bei verschied. Temperaturen. Die Unterss. wurden ausgeführt zwecks Best. des Einfl. der Größe der Austenitbeständigkeit u. der Korngröße auf die Durchhärtungsfähigkeit des Stahles. Die Vergrößerung des Austenitkornes verringert die Menge der Keimzentren, aber beeinflußt die Austenitbeständigkeit u. die Wachsgeschwindigkeit der Perlit-Troostitkörner nicht, während die Erwärmung des Austenits die Umwandlung in zweierlei Weise verlangsamt, u. zwar durch Erhöhung der Austenitbeständigkeit u. Verringerung der Menge an Keimzentren für die Umwandlung. Die Wrkg. einer Überhitzung auf die krit. Abkühlungsgeschwindigkeit u. die Durchhärtungstiefe wird mit zwei Gründen erklärt, u. zwar mit der Vergrößerung der Austenitbeständigkeit u. mit der Vergrößerung der Kornabmessungen. Infolge der erhöhten Austenitbeständigkeit wird die martensit. Zone u. infolge der Vergrößerung der Kornabmessungen die Zone eines gemischten Martensit-Troostitgefüges erweitert. (Spezialstahl [russ.: Katschestwennaja Stal] 5. Nr. 1. 21—23. 1937.)

S. A. Kasejew und M. B. Resnik, Gesetzmäßigkeiten der Umwandlung des Austenits zu Perlit. Beobachtung der Umwandlung vom Austenit zum Perlit an 8 Stählen mit 0,96—1,21% C, 0,16—0,28% Si, 0,11—0,18% Mn, 0—0,07% Cu, 0—6,68% Cr, 0,02—0,025% P u. 0,02—0,025% S. (Metallurgist [russ.: Metallurg] 12. Nr. 2. 43 bis 50. Febr. 1937.)

Je. S. Towpenetz, Isothermische Austenitumwandlung. Die Austenitumwandlung innerhalb eines Kornes beginnt an der Korngrenze u. setzt sich dann allmählich über das ganze Korn hin fort. Sie verläuft innerhalb eines Stahles ungleichmäßig u. nicht gleichzeitig. Der Grad der Durchhärtung u. der Gefügegenmäßigkeit nach Ausführung der Stufenhärtung hängt außer von der chem. Zus. im wesentlichen ab: 1. von der Menge des bis zum Augenblick des Eintauchens des Gegenstandes in die Abkühlungsfl. zerfallenen unterkühlten Austenits. Je geringer diese Menge ist, um so gleichmäßiger ist das Mikrogefüge nach der Härtung u. um so größer ist der Grad der Durchhärtung der Probe; u. 2. von der Größe der Wärmespannungen, die beim Abkühlen entstehen. Je größer die Abkühlungsgeschwindigkeit ist, um so größer werden die Wärmespannungen sein, um so tiefer die Durchhärtung u. um so gleichmäßiger das Gefüge. (Metallurgist [russ.: Metallurg] 12. Nr. 2. 61—65. Febr. 1937.)

N. N. Lipschin, Korngrößebestimmung im Stahl mit 12% Cr mit oder ohne Molybdänzusatz. An Stelle der bei Stahl mit 12% Cr mit oder ohne Mo-Zusatz nicht zu verwendenden McQUAID-EHN-Korngrößebest. schlägt der Vf. vor, die Stahlproben von 1150° nach 15 Min. Haltezeit in Öl abzuschrecken u. darauf während ca. 1 Stde. bei 540—560° anzulassen. Hierbei soll sich ein Troostitnetzwerk rings um das Austenitkorn bilden. (Spezialstahl [russ.: Katschestwennaja Stal] 5. Nr. 2. 54. 1937.)

Ja. S. Ginsburg, Untersuchung von Chrom-Mangan-Kupferstahl für den Bau des Palastes der Sowjets in Moskau. Auf Grund der Unters.-Resultate von 11 Vers.-Schmelzen mit verschied. C, Mn, Cr u. Cu-Gehh. wurde als Baustahl für einen Palast der Sowjets ein Stahl mit 0,12—0,18% C, 0,25—0,4% Si, 0,7—1% Mn, 0,4—0,6% Cr, 0,5—0,7% Cu, \leq 0,03% S u. \leq 0,04% P ausgesucht. Herst., Verarbeitung u. mechan. Eig. der Stähle. (Spezialstahl [russ.: Katschestwennaja Stal] 5. Nr. 1. 32—35. 1937.)

M. P. Braun, Kupfer- und Chrom-Silicium-Manganstähle. Zum Ersatz von ausländ. Legierungszusätzen für hochwertige Stähle (Ni, V, Mo) durch einheim. werden Stähle mit verschied. Zusätzen (Cu, Cr, Si, Mn) hergestellt u. auf ihre Eig. untersucht. — Vers.-Ergebnisse: 1. *Nichtzementierte Stähle.* Von den 3 untersuchten Stählen (Si, Si-Mn- u. Si-Cr-Stahl) ist der letzte Stahl nach den mechan. Eig. der beste, wobei der Si-Mn-Stahl dem Si-Cr-Stahl sehr nahe kommt u. in wirtschaftlicher Hinsicht sogar im Vorteil ist. Aus den kombinierten Stählen (Si-Mn-Cu-, Cr-Mn-Cu- u. Si-Cr-Mn-Cu-Stahl) ist der letzte Stahl der beste; alle Stähle dieser Gruppe haben aber nicht

bessere Eigg. als die erste Gruppe, so daß die besten nichtzementierten Stähle die Si-Cr- u. Cr-Mn-Stähle sind, wobei der C-Geh. 0,30—0,40% (am besten in der Nähe von 0,30%) betragen soll u. der erste Stahl 0,1—0,3% Cr u. 1,2—1,4% Si, der zweite 1,2—1,4% Mn u. 1,2—1,5% Si enthalten soll. 2. *Zwischenstähle*. Von den Cr-Mn-Si- u. Cr-Mn-Si-Cu-Stählen ist der zweite Stahl der beste; gewisse Erniedrigung des C-Geh. verbessert die Eigg. des Stahles, die beste Bearbeitung besteht im Härten in Öl bei 880—890° u. Anlassen bei 600°; die Zus. des Stahles muß in folgenden Grenzen bleiben: C 0,25—0,30%; Mn 0,8—1,0%; Si 1,2—1,4%; Cr 1,0—1,2%; Cu 0,9—1,1%. 3. *Zementierte Stähle*. Von den untersuchten zweikomponentigen Stählen (Mn-Cr-, Cr-Cu-, Si-Mn- u. Si-Stählen) erscheint der Cr-Cu-Stahl nach seinen Eigg. als der beste; die Thermobehandlung besteht im Härten bei 880° im Öl, wiederholtem Härten bei 780° u. Anlassen bei 200°; die Zus. beträgt C 0,17—0,23%; Mn 0,8—0,9%; Cr 1,0—1,2%; Cu 0,9—1,1%. Aus der anderen Gruppe von Stählen (Mn-Cr-Cu-, Mn-Cr-Si-, Cr-Si-Cu- u. Mn-Si-Cu-Stählen) erscheint Mn-Cr-Cu-Stahl nach den mechan. Eigg. als der beste, wobei die Thermobehandlung in der Ölhärtung bei 900°, wiederholten Härtung bei 780° u. Anlassen bei 200° besteht u. die Zus. in folgenden Grenzen bleibt: C 0,17 bis 0,23%; Mn 0,9—1,1%; Si 0,25—0,35%; Cr 1,0—1,2%; Cu 0,9—1,1%. Der vierkomponentige Stahl zeigt nach der zweifachen Härtung bei 890 u. 800—820° u. Anlassen bei 200° noch bessere mechan. Eigg. als der dreikomponentige; die Zus. schwankt in folgenden Grenzen: C 0,17—0,23%; Cr 1,0—1,2%; Si 1,2—1,4%; Mn 0,9—1,1%; Cu 0,9—1,1%. (Metallurgist [russ.: Metallurg] 1936. Nr. 1. 67—82. Fabrik „Krasny Oktjabr“.)

v. FÜNER.

A. N. Alimow, N. N. Liptschin und N. F. Ssiwkow, *Das isothermische Glühen von legierten Werkzeugstählen*. Unters. über die Lage der günstigsten isotherm. Glühbehandlung für Cr-, Cr-Ni-Mo-, Mn-Cr-W-, Cr-W-V- u. Cr-W-Werkzeugstähle. Wiedergabe von Temp.-Zeit-Schaubildern bei isotherm. u. n. Glühungen. Die Vff. glauben, daß die isotherm. Wärmebehandlung ein vollwertiger Ersatz für die n. Glühung darstelle, wobei die Ausführungsdauer wesentlich (2,5—3-fach) gekürzt würde. (Spezialstahl [russ.: Katschestwennaja Stal] 5. Nr. 2. 37—40. 1937.)

HOCHSTEIN.

A. M. Gontscharow, *Wärmebehandlung beim Tiefziehen von Stahlblechen*. Unters. des Einfl. der Wärmebehandlung auf die Tiefziehfähigkeit von Eisenblechen mit 0,09 bis 0,1% C, 0,51—0,53% Mn, 0,12—0,09% Si, 0,011—0,02% P u. 0,022—0,028% S. Hinsichtlich der Tiefzieh-Eigg. der Bleche spielen die Korngröße u. die Art der Zementitverteilung eine wesentliche Rolle. Als günstigste Wärmebehandlung für die Bleche wird eine Glühung bei 900° mit einer Abkühlung von 2—3° je Min. angegeben. Als Zwischenglühung wird eine Temp. von 650° mit einer Haltezeit von 1 Stde. empfohlen. (Spezialstahl [russ.: Katschestwennaja Stal] 5. Nr. 1. 23—27. 1937.)

HOCHSTEIN.

—, *Nickelstahl für Nieteln von Schiffsrumpfen*. Verwendung eines Ni-Stahles der Zus. 0,17—0,19% C, 0,47—0,52% Mn, 1,46—1,54% Ni mit einer Festigkeit von maximal 52 kg/qmm bei einer Streckgrenze von 40 kg/qmm für Schiffsrumpfnieten. Ermittlung der mechan. Eigg. des Stahles, bes. der Scherfestigkeit nach geeigneter Warmbehandlung. (Nickel Steel Topics. 6. Nr. 1. 9. Febr. 1937.)

HOCHSTEIN.

M. P. Slawinski, O. S. Malchassjan und L. R. Edelsson, *Die Änderung des Kornes in festen Lösungen von Alphakupfer im gegossenen Zustand unter dem Einfluß des Ausglühens*. An Unters. des Wachsens von Kristallen an festen α -Lsgg. von Cu mit Zn u. Sn u. zwar Messing mit 30, 37 u. 40% u. Phosphorbronze mit 4, 5 u. 6,0% Sn u. 0,02 u. 0,2% P wird gezeigt, daß in α -Cu-Lsgg. die Rekrystallisation im gegossenen Zustand möglich ist, aber längere Vorbereitung zur Beseitigung von Liquationserscheinungen, die bei der Kristallisation der Legierungen sich ausbilden, erfordert; nach Ablauf dieser Periode geht die Rekrystallisation mit merkbarer Geschwindigkeit. In Legierungen nahe der Grenze der festen Lsg. hat die Rekrystallisation bessere Entw., da darin die Vol.-Änderungen der Liquationsausscheidungen zwischen den Körnern erfolgen können. Zwischen den Körnern der gegossenen Einphasenmetalle bestehen keine Hindernisse für ihr Wachsen; jede Phasenumwandlung sowie eine mechan. Kornzerkleinerung begünstigen ihre Vergrößerung bei nachfolgendem Erwärmen. Das gegossene Messing, welches eine hohe Spannung des Zn-Dampfes besitzt, zeigt größeres Wachsen der Kristallkörner als die Sn-Bronze. (Metallurgist [russ.: Metallurg] 1936. Nr. 3. 8—15. Leningrad, Industrieinst.)

v. FÜNER.

I. J. Gorskow, *Die Raffination des primären Aluminiums beim Schmelzen und Gießen*. Auf Grund der ausgeführten Vers. können folgende Schlußfolgerungen gemacht werden: 1. die Hauptverunreinigung des Rohaluminiums ist Na; 2. die mechan. Ver-

unreinigungen (Elektrolyt, Tonerde, Carbide, Nitride usw.) können in größeren Mengen nur bei anomalem Verlauf der Elektrolyse oder des Schmelzens vorkommen; unter n. Bedingungen sind sie nur als nebensächliche Verunreinigungen zu bezeichnen; 3. die angewandten technolog. Methoden des Na-Nachweises sind als Methoden der Beurteilung des Raffinationsgrades in dem Produktionsbetrieb sehr bequem u. bestehen: a) in dem Nachweis von Na durch Behandlung des Vers.-Blockes oder der beim Gießen zurückbleibenden Häutchen mit W. u. Nachw. von Lauge mit Phenolphthalein als Indicator; b) Schmelzen des Vers.-Blockes in einer Form u. Ablassen des fl. Metalles durch ein schmales Loch im Boden der Form; die mechan. Einschlüsse, Na u. Al₂O₃ bleiben als zusammenhängende Haut in der Form zurück; die Menge des Rückstandes u. die alkal. Rk. des wss. Auszuges erlaubt die Beurteilung der Verunreinigungen; c) Prüfung des Metalles auf „Schrumpffestigkeit“ durch Gießen von Probestücken unter genau definierten Bedingungen (Temp., Geschwindigkeit des Gießens usw.) in solche Formen, die das Zusammenziehen der Probe bei der Krystallisation unmöglich machen; bei starker Schrumpfung der mit metall. oder nichtmetall. Beimengungen verunreinigten Al-Proben entstehen Risse. Die beste Meth. der Raffination des Rohaluminiums besteht im Umschmelzen des Rohaluminiums auf schrägen Böden unter Verhinderung des Eindringens der Oxydhäute in das fl. Metall. (Metallurgist [russ.: Metallurg] 1936. Nr. 1. 82—95. WAMI.) v. FÜNER.

J. A. Zenter, *Über das Gießen von Aluminiumlegierungen in Kokillen*. Das Gießen von Preßformen u. Kernen zur Herst. von Gummischuhen soll am besten mit Silumin der eutekt. Zus. erfolgen, wobei die Gießtemp. der Preßform 680—720° (Temp. der Kokille 350—400°), der Kerne 650—700° (Temp. der Kokille 300—350°) betragen soll. Das Gießen von Preßformen kann auch mit Cu-Al-Legierungen bei streng eingehaltenen Bedingungen erfolgen (730—760° Gießtemp., 500—550° Temp. der Kokille). (Metallurgist [russ.: Metallurg] 1936. Nr. 2. 101—04. WAMI.) v. FÜNER.

M. I. Sacharowa, *Veredelung von Aluminiumlegierungen*. Die Veredelung von Duraluminium u. Legierungen von Al mit Cu, Si u. Mg + Si bei hohen Temp., Einfl. der plast. Deformation auf die festen Lsgg. bei Legierungen von Al mit Cu u. bei Duraluminium u. das Altern bei gewöhnlicher Temp. werden besprochen; es wird versucht, die Veränderungen der Struktur des Krystallgitters mit der Änderung der mechan. Eigg. in Verb. zu bringen. (Metallurgist [russ.: Metallurg] 1936. Nr. 2. 92—101. Moskau, Staatsuniv. u. 1. Staatsinst. d. Buntmetalle.) v. FÜNER.

W. M. Gusskow und **S. W. Wassiljew**, *Der Einfluß von BaCl₂, CaCl₂ und CaF₂-Zusätzen auf die Stromausbeute bei der elektrolytischen Herstellung von Magnesium*. 1. Der Zusatz von BaCl₂ (25—30%) erhöht bei der Elektrolyse von MgCl₂ + KCl die Stromausbeute um 10—15% (in Abwesenheit von CaF₂); bei Ggw. von Sulfaten wird ihre schädliche Wrkg. durch BaCl₂-Zusatz aufgehoben; größere Zusätze als 25—30% steigern die Stromausbeute nicht mehr; das bei Ggw. von BaCl₂ im Elektrolyt gewonnene Mg enthält kein Ba. — 2. Bei Ggw. von CaCl₂ (ca. 40%) im Carnallit steigt die Stromausbeute um ca. 10% (bei Abwesenheit von CaF₂) bei Ggw. von CaF₂ bewirkt der CaCl₂-Zusatz kaum merkliche Steigerung der Stromausbeute; bei Ggw. von CaCl₂ über 30% wird das Ausschöpfen des Metalles wegen der hohen Viscosität des Elektrolyten schwierig; die höchste Verunreinigung des Metalles durch Ca beträgt 0,01%. — 3. Bei der Elektrolyse von äquimol. Mengen von KCl u. MgCl₂ in Diaphragmenwannen bewirkt schon ein Zusatz von 0,75% CaF₂ eine genügende Verbesserung der Stromausbeute; während der Elektrolyse verarmt der Elektrolyt an CaF₂, das in den Schlamm übergeht. Die Wrkg. von BaCl₂ u. CaCl₂, die in der Erhöhung der D. liegt, wird durch CaF₂-Zusatz, der die Oberflächenspannung verändert u. die Oxyde auf der Oberfläche der Metallkügelchen auflöst, erniedrigt u. kann durch CaF₂ kompensiert werden. (Metallurgist [russ.: Metallurg] 11. Nr. 5. 48—56. 1936. WAMI.) v. FÜNER.

N. W. Agejew, **M. I. Samotorin** und **D. N. Schoichet**, *Der Einfluß von Beimengungen auf die Eigenschaften von Magnesiumlegierungen*. Es werden folgende Beeinflussungen der Eigg. von Mg-Legierungen beobachtet: Si ruft starke Adsorption von Gasen hervor, begünstigt die Bldg. von Gasblasen u. erhöht dadurch die Porosität der Legierungen; Si erhöht die Schrumpfung beim Krystallisieren, die Härte u. Sprödigkeit der Legierungen, erniedrigt die Kerbzähigkeit, die relative Dehnung u. Einschmürung; unter dem Einfl. der Temp. ändern sich die mechan. Eigg. um so weniger, je mehr Si in den Legierungen anwesend ist; Si wirkt positiv auf das Altern der Elektronlegierungen ein u. erhöht die Löslichkeit von Fe im Elektron; bei Ggw. von Si lassen sich die Elektronlegierungen unter Druck schwerer verarbeiten. Fe kann in den Elek-

tronen bis zu 0,2% gelöst werden; es erniedrigt in diesen Mengen die Schrumpfung u. erhöht die Härte u. die Reißfestigkeit; die Alterung u. das Walzen werden von solchen Fe-Mengen nicht beeinflusst. *Na* erhöht die Liquation u. die Porosität u. führt zur Rißbildg. in der Liquationszone. *Na*-Ggw. zeigt einen starken u. schädlichen Einfl. auf die mechan. Eigg. von Elektronen; *Na* erniedrigt die Reißfestigkeit, Dehnung, Einschnürung u. Kerbzähigkeit; bei 0,9% *Na* u. gewöhnlicher Temp. verlieren die Elektronlegierungen fast ihre plast. Eigg.; bei erhöhter Temp. wird bei Ggw. von *Na* das gleichzeitige Absinken von Reißfestigkeit, Dehnung u. Einschnürung beobachtet. *K* erhöht die Liquation, Schrumpfung u. die Porosität der Legierungen; *K* erniedrigt bei n. u. erhöhten Temp. die mechan. Eigg. der Elektronen. Das Walzen u. Altern wird vom *K* scheinbar nicht beeinflusst. *Ca* ist ein guter Desoxydator für *Mg* u. seine Legierungen u. ist deswegen als Zusatz beim Gießen erwünscht; schon mit 0,3% *Ca* zeigen die gegossenen Elektronen eine reine oxyd- u. nitridfreie Oberfläche; die Gußstücke sind dichter; bis zu 1,0% zeigt *Ca* keinen Einfl. auf mechan. Eigg., Alterung u. Walzen. *MgO* erniedrigt die Liquation, Schrumpfung u. verhindert die Ausbildg. von Transkristallisation; bei Ggw. von 0,1% *MgO* werden die mechan. Eigg. fast nicht beeinflusst; bei 1% *MgO* werden alle mechan. Eigg. erniedrigt; auf die Alterung u. das Walzen wurde kein Einfl. festgestellt. Die Flußmittel zeigen bei Ggw. von 0,5% *Cl* in Legierungen keinen Einfl. auf mechan. Eigg., Alterung u. Walzen. *N* erniedrigt in einer Menge bis 1% die Schrumpfung, erhöht die Porosität, erniedrigt bei n. u. erhöhten Temp. die mechan. Eigg. u. bes. stark die Kerbzähigkeit; das Altern u. Walzen wird nicht beeinflusst. (Metallurgist [russ.: Metallurg] 1936. Nr. 3. 27—38. Nr. 4. 48—59.)

V. FÜNER.

W. Iwaschew, *Härteguß für Werkzeugmaschinen*. Chem. Zus., Herst. u. mechan. Eigg., bes. Härte, Druckfestigkeit, Biege- u. Zugfestigkeit von Kupol- oder Elektrofenngüssen für Werkzeugmaschinenbetten u. Führungsbahnen. Bei Führungen hat die Verschiedenheit der Härte keine entscheidende Bedeutung, sofern eine gewisse Mindesthärte vorhanden ist. Bei Hartguß muß die Härte der Gegenstände überall die gleiche sein. Sehr zweckmäßig erwiesen sich breite Führungen mit verschied. Prismenwinkeln. Die Führungen sollen stets gegen Staub u. Späne geschützt werden. (Werkstattstechn. u. Werksleiter 1937. 204—07. 1/5.)

HOCHSTEIN.

Bruce Chalmers, *Physikalische Methoden in der Metallkunde*. I. *Optische Interferenz*. Allg. Übersicht (Unters. von Oberflächen, Längenmessung u. dgl.) (Metal Ind. [London] 50. 597—600. 28/5. 1937.)

BARNICK.

V. H. Gottschalk und **H. W. St. Clair**, *Die Anwendung von Schall und Ultraschallwellen in der Metallurgie*. Nach einleitender Übersicht über vorliegende Arbeiten wird von Unters. über die Ausflockung von NH_4Cl -Rauch durch Schallwellen berichtet. Die Schallwellen werden in einem Ni-Rohr nach dem Magnetostrikionsverf. erzeugt. (Min. and Metallurgy 18. 244—47. Mai 1937. U. S. Bureau of Mines.)

BARNICK.

L. S. Dlugatsch, *Die Wege der komplexen Untersuchung von Metallen und deren Legierungen*. Allg. Erörterungen über die Zweckmäßigkeit der Anwendung von komplexen Unters. zur Beurteilung der Metalle u. Legierungen u. über die Zahl u. Art der dazu notwendigen u. ausreichenden Einzelbestimmungen. (Metallurgist [russ.: Metallurg] 1936. Nr. 1. 115—28. Charkow, Staatsuniv.)

V. FÜNER.

S. N. Jakowlew, *Theoretische Grundlagen zur Aufstellung des technologischen Prozesses des Drahtziehens*. Theoret. Ableitung der Beziehungen zwischen der Fließgrenze des Materials u. der beim Ziehen angewandten Spannung werden gegeben u. diese Beziehungen zur Aufstellung der technolog. Prozesse der Drahtziehung aus neuen erstmalig zur Drahtziehung bestimmten Materialien benutzt. (Non-ferrous Metals [russ.: Zwetnyje Metally] 11. Nr. 1. 120—27. 1936.)

V. FÜNER.

P. Vaudroz, *Der Einfluß der Abscheidungsbedingungen auf die galvanischen Überzüge*. Umfangreicher Bericht über Vers.-Reihen mit einem Ni-Bade zur Feststellung des Einfl. der Stromdichte auf die Eigg. der Überzüge bei verschied. pH -Werten (Temp. 45°). Verglichen werden das Aussehen der Überzüge, ihr Feingefüge (zahlreiche Querschnittbilder), ihr Widerstand gegen Korrosion (Salzsprühprobe u. Verh. gegen Königswasser); ferner wird die Abhängigkeit des Streuvermögens von der Stromdichte u. dem pH verfolgt. Aus den Ergebnissen folgt u. a., daß man aus dem Querschnittsbild allenfalls auf die mechan. Eigg. der Überzüge, nicht aber auf ihre chem. Widerstandsfähigkeit schließen kann. Bei gleicher Dicke schützen solche Ndd. am besten, die ein geschichtetes Gefüge besitzen (texture pelliculaire). In dem Bereiche von 5,2—7 pH besitzen die mit 1—3 Amp./qdm abgeschiedenen Überzüge die günstigsten Eigen-

schaften. — Für saure Bäder im pH -Bereiche 4—4,3 liegt das Optimum ähnlich (1—2 Amp.). Das Streuvermögen ist bei verschied. pH -Werten in verschied. Weise von der Stromdichte abhängig. Für $pH = 5-7$ nimmt es von 0,5—1,5 Amp./qdm ab u. bleibt von 2 Amp. an ziemlich unverändert. Für $pH = 4-4,5$ steigt das Streuvermögen, wenn man die Stromdichte von 0,5 auf 4 Amp. erhöht u. bleibt dann ebenfalls konstant. Das Streuvermögen erreicht seinen Höchstwert bei $pH = 5,5-6$. — Auf die zahlreichen Einzelergebnisse der Arbeit kann nur hingewiesen werden. (Galvano [Paris] 1935. Nr. 41. 22—25. Nr. 42. 20—26. Nr. 43. 22—25. 1936. Nr. 45. 22—24. Nr. 46. 23—27. Nr. 47. 25—28. Nr. 48. 25—29. Nr. 49. 24—26. Nr. 51. 18—20. Nr. 52. 17—18.)

KUTZELNIGG.

S. Baier und D. J. Macnaughtan, *Die Elektroabscheidung von Bronze unter Verwendung von Bronzeanoden.* (Internat. Tin. Res. Development Council. Techn. Publ. Ser. A Nr. 27. 14 Seiten. — C. 1936. I. 4630.)

KUTZELNIGG.

C. Béchard, *Die Elektroabscheidung von Bronze unter Verwendung bimetallicher Anoden.* Inhaltlich ident. mit den C. 1936. II. 2217 u. I. 724 referierten Arbeiten. (Internat. Tin. Res. Development Council. Techn. Publ. Ser. A Nr. 28. 8 Seiten.)

KURTZ.

R. H. Roberts, *Die galvanische Abscheidung von Chromblech.* Vf. stellte sich für Passivitätsvers. 1 mm starkes Cr-Blech her. Seine Arbeitsbedingungen waren die folgenden: Als Kathode diente ein unten halbkugelförmig begrenzter Messingzylinder, der in der Min. 60 Umdrehungen vollführte. Dieser standen 2 Pb-Blechanoden gegenüber. Das Bad enthielt 250 g CrO_3 u. 3 g $Cr_2(SO_4)_3$ im Liter. Temp. 42°, Stromstärke 2,2 Amp., Elektrolysendauer 7 Tage. Das Cr wurde stellenweise mit einer Carborundumscheibe durchgeschliffen u. das Messing in HNO_3 aufgelöst. (Trans. Faraday Soc. 32. 1722—23. Dez. 1936. Liverpool, Univ., MUSPRATT Labor. of Physical and Electrochemistry.)

KUTZELNIGG.

N. A. Isgarischev, *Galvanische Verzinkung und Vercadmung in der USSR.* Überblick über die in Sowjetrußland üblichen Zn- u. Cd-Bäder u. die einschlägigen Unters. russ. Forscher, namentlich diejenigen des Vf. u. seiner Mitarbeiter über den Einfl. der Bad-Zus. auf die Polarisation. (Aluminium non-ferrous Rev. 2. 200—02. März 1937.)

KUTZELNIGG.

D. J. Macnaughtan, S. G. Clarke und J. C. Prytherch, *Die Bestimmung der Porigkeit von Zinnüberzügen auf Stahl.* (Internat. Tin. Res. Development Council. Techn. Publ. Ser. A Nr. 7. 7 Seiten. — C. 1936. I. 2193.)

KUTZELNIGG.

W. E. Hoare, *Weißblech: Einige grundsätzliche Betrachtungen.* (Internat. Tin. Res. Development Council. Techn. Publ. Ser. A Nr. 14. 12 Seiten. — C. 1935. I. 3845.)

KUTZELNIGG.

C. E. Beynon und C. J. Leadbeater, *Eine Untersuchung des fleckigen gelben Anlaufes auf Weißblech.* Auf eingelagertem Weißblech treten mitunter nach 3—4 Monaten gelbe Flecken auf, die bes. deshalb stören, weil sie beim Steindruckverf. keine Farbe annehmen. Es wird gezeigt, daß es sich um Oxydfilme handelt, die infolge differentieller Belüftung schon bei Zimmertemp. entstehen. Die gleiche goldgelbe Farbe konnte experimentell durch Zusammenstellung von belüftetem u. unbelüftetem Sn zu einem Element sowie durch anod. Oxydation schon in kurzer Zeit erhalten werden. Die beim Steindruck auftretenden Schwierigkeiten können nicht auf die Oxydflecke als solche zurückgeführt werden, denn auf 140° erhitze oder mit Methylalkohol gewaschene Bleche lassen sich gut bedrucken. Es wird angenommen, daß Fettflecke dafür ursächlich sind. Durch kathod. Behandlung werden zugleich die Oxydflecken u. die fettigen Verunreinigungen entfernt. (Internat. Tin. Res. Development Council. Techn. Publ. Ser. D. Nr. 1. 9 Seiten.)

KUTZELNIGG.

E. C. Erickson, *Messung der Plattierung von Schraubengängen.* (Wire, Wire Products 12. 144—45. März 1937. — C. 1937. I. 4555.)

REUSSE.

William M. Phillips, *Der Einfluß des Polierens auf den Korrosionswiderstand.* Inhaltlich ident. mit dem C. 1937. I. 3221 referierten Aufsatz. (Abrasive Clean. Methods 1. Nr. 7. 15—19. Jan. 1937. Detroit, Mich., General Motors Corp.)

FRANKE.

W. M. Fokejew und A. A. Ssowalowa, *Die Korrosion von Duralumin und Aluminium im Meerwasser.* (Vgl. C. 1936. II. 3723.) Von den untersuchten künstlich hergestellten W.-Proben aus einigen Meeren hat Ozeanwasser mit 35% den höchsten Salzgeh. u. zeigt den stärksten korrodierenden Einfl. auf Al u. (stärker) Duralumin. Durch die allmähliche Bedeckung der Metalloberfläche mit den Korrosionsprodd. geht aber die Korrosion mit der Zeit zurück, bes. wenn diese Prodd. fest haften. Die qualitative Zus. des Salzgeh. der verschied. Wässer beeinflußt auch ihre korrodierende

Wrkg., so wirkt ein höherer Geh. an Alkalihalogeniden stärker korrodierend als Ggw. von Sulfaten. Im allg. kann der Schutz der Metalle durch die sich ausbildende Schicht prakt. als genügend angesehen werden. (Anz. Ing. Techniker [russ.: Westnik Inshenerow i Technikow] 1937. 51—54. Moskau.) R. K. MÜLLER.

M. v. Schwarz und W. Mantel, *Werkstoffzerstörung durch Tropfenschlag*. Als Ergänzung zu ihrem eigenen Aufsatz (C. 1936. II. 4159) u. in Erweiterung eines Aufsatzes von J. ACKERET u. P. DE HALLER (Schweiz. Bau-Ztg. 108 [1936]. Nr. 10, 5/9.) teilen Vff. mit, daß nach ihrer Ansicht aus der ersten Verformung, die eine Summe von sehr zahlreichen örtlichen kleinen Verbeulungen darstellt, die bei gesunden Werkstoffen mit keinem oder außerordentlich geringem Gewichtsverlust verbunden ist, auf abnorme Wasserdrucke geschlossen werden muß. Die erste wirkliche Oberflächenverletzung tritt erst nach einiger Zeit an einer zu stark kaltverfestigten Stelle oder an einer kleinen Fehlstelle auf. Es bildet sich ein kleines Loch oder Riß, in dem sich nun die Sprengwrkg. des W. auswirken kann. Damit ist die Anfressung eingeleitet. Durch die damit zusammenhängenden Ausbröckelungen wird der Anlaß zu starken Gewichtsverlusten des Werkstückes gegeben. (Schweiz. Bau-Ztg. 109. 225—27. 8/5. 1937. München, Techn. Hochsch.) FRANKE.

Siemens-Lurgi-Cottrell Elektrofilter-Gesellschaft m. b. H. für Forschung und Patentverwertung, Berlin-Siemensstadt, *Durchführung von chemischen oder metallurgischen, stauberzeugenden Vorgängen bei höheren Temp. in Öfen oder dgl. mit nachfolgender Elektrofilterung der Abgase*, dad. gek., daß durch bewußte Beeinflussung der Ofenbeschickung zum Zwecke der Beseitigung der Staubionisation im Elektrofilter der stauberzeugende Vorgang, z. B. beim Sintern von Erzrückständen in Wälzöfen durch Zugabe von Kochsalz, Magnesiumchlorid oder ähnlichen Stoffen zum Ausgangsmaterial oder beim Verblasen von Kupferstein in Konvertern durch Mischung der Gebläseluft mit W.-Dampf, derart betrieben wird, daß der Staub hygrokop. wird. (Oe. P. 148 696 vom 16/1. 1935, ausg. 25/2. 1937. D. Prior. 21/3. 1934.) E. WOLFF.

Consolidated Mining & Smelting Co. of Canada, Ltd., Montreal, Can., *Rösten von sulfidischen Erzen*, die in Pulverform in einem Gasgemisch schweben. Der Geh. des gerösteten Materials an S, z. B. in Form von Sulfid- oder Sulfatschwefel, kann von 0 bis zu einem Höchstwert variieren. Soll das geröstete Material im wesentlichen frei von S gehalten werden, so werden die aus den beim Rösten erhaltenen gasförmigen Prodd. in einer außerhalb der Röstkammer gelegenen Staubkammer abgeschiedenen Staubeilchen in die Röstkammer zurückgeführt, wo sie hoher Temp. u. oxydierender Atmosphäre ausgesetzt sind. Das Röstprod. ist im wesentlichen frei von S u. Sulfaten. Soll das Röstgut ganz oder teilweise in Form von Sulfat erhalten werden, so werden die Staubeilchen u. gegebenenfalls anderes geröstetes Material der sulfatisierenden Einw. von SO₂-haltigen Gasen in einer von der Röstkammer getrennten Kammer unterworfen. — Hierzu vgl. Schwed. P. 86 196; C. 1936. II. 3842. (N. P. 57 846 vom 25/3. 1936, ausg. 12/4. 1937.) DREWS.

Paul d'Aragon, Montreal, Quebec, Canada, *Abrösten von sulfidischen Erzen*. Die Erze werden in ununterbrochenem Betrieb in einem elektr. beheizten Ofen mit einer zu ihm im Gegenstrom geführten Mischung aus W.-Dampf u. O₂ oder SO₂ zur Rk. gebracht. Die Sulfide werden in Oxyde übergeführt unter Bldg. eines aus W.-Dampf u. elementarem S bestehenden Gasgemisches, aus dem S durch Kondensation gewonnen wird. Die hauptsächlich aus W.-Dampf bestehenden Abgase von der Kondensation werden zurückgeleitet. In ähnlicher Weise lassen sich Arsenide mit Gemischen aus W.-Dampf u. SO₂ in Oxyde u. As-Sulfide zerlegen. (Can. P. 361 207 vom 18/6. 1935, ausg. 20/10. 1936.) GEISLER.

Aluminium Co. of America, Pittsburgh, Pa., übert. von: Charles M. Craighead, New Kensington, Pa., V. St. A., *Regelung der Kornstruktur in Legierungen*. Die fertig verarbeiteten Gegenstände erhalten vor dem Glühen eine zusätzliche Oberflächenbearbeitung durch Abreiben, z. B. mit einer Stahldrahtbürste; dann werden die Stücke auf mindestens Rekrystallisationstemp. erhitzt. — An den bearbeiteten Stellen tritt kein Kornwachstum ein; diese Wrkg. reicht bis zu einer gewissen Tiefe, so daß bei dünnen Blechen ein feines Korn im ganzen Blechquerschnitt erhalten wird. (A. P. 2 067 076 vom 14/2. 1934, ausg. 5/1. 1937.) HABEL.

Kohle- und Eisenforschung G. m. b. H., Düsseldorf, und Erich Scheil, *Vermeidung der Grobkristallisation bei der Erstarrung von Gußstücken aus technischen Metall-*

schmelzen, die einer spanlosen Verformung unterworfen werden sollen, durch Einbringen von Keimträgern in die Schmelze, dad. gek., daß als Keimträger feste — vorzugsweise stabförmige — Stücke von mindestens 1 mm Querschnitt des gleichen Metalles vor dem Guß in die Form (z. B. Sandform oder Kokille) gebracht u. dort so befestigt werden, daß sie erst beim Erreichen des Fl.-Spiegels aufschmelzen. — Drei weitere Ansprüche. (D. R. P. 645 105 Kl. 31 c vom 3/5. 1932, ausg. 22/5. 1937.) FENNEL.

Eugen Piwowsky, Deutschland, *Schmelzen von Grauguß im Gießereischacht-ofen*. Die Windtemp. wird auf über 400°, heraufgehend bis zu 600—700°, eingestellt u. der Satzkoaks wird um mindestens 1—3% gegenüber dem üblichen Ofenbetrieb herabgesetzt u. beträgt höchstens 8%. — Hoch überhitztes Gußeisen mit guten mechan. u. technolog. Eig.; große Sicherheit u. Gleichmäßigkeit der Ofenführung. (F. P. 807 840 vom 6/7. 1936, ausg. 22/1. 1937.) HABEL.

Rustless Iron and Steel Corp., übert. von: **William B. Arness**, Baltimore, Md., V. St. A., *Herstellung von rostfreiem Eisen* mit gewünschtem N_2 -Gehalt. Ein Cr-N-Fe-Bad wird dadurch hergestellt, daß sofort mit dem Einsatz oder durch Zusatz zu dem Cr-Fe-Bad ein N_2 -haltiges Ferro-Cr mit verschmolzen wird. Das Bad besitzt eine Fe-u. Cr-haltige oxyd. Schlacke, die dann z. B. durch Ferro-Si u. Kalk red. wird. (Vgl. A. P. 2069 203; C. 1937. I. 5073.) (A. P. 2 069 204 vom 20/7. 1933, ausg. 2/2. 1937.) HABEL.

H. A. Brassert & Co. Ltd., Herman Alexander Brassert und Tom Peach Colclough, London, *Stahlherstellung in der basischen Bessemerbirne*. Das gemäß E. P. 460 138; C. 1937. I. 5124 erhaltene Roheisen wird zur weiteren S-Entfernung in einem Konverter verblasen, der gebrannten Kalk mit höchstens 2,5% SiO_2 enthält; der CaO-Geh. der Schlacke soll nur so hoch gehalten werden, daß ihr P_2O_5 -Geh. nicht unter 18% sinkt. Die S-Entfernung kann noch gesteigert werden durch Erhöhung der Temp. in der Birne, z. B. durch Vorerhitzung des fl. Roheiseneinsatzes. (E. P. 461 958 vom 23/5. 1935, ausg. 25/3. 1937.) HABEL.

Kattowitzer Aktien-Gesellschaft für Bergbau und Eisenhüttenbetrieb — Katowicka Spółka Akcyjna dla Górnictwa i Hutnictwa, Hajduki Wielkie, Polen, *Austenitstahl*. Die Bearbeitung des Stahls geschieht durch Wärme u. durch Druck. Zunächst erhitzt man bis 1000—1150°, bei welcher Temp. sich die Carbide auflösen, dann schmiedet man das Halbfabrikat u. läßt es an der Luft erkalten. Die Schlußbearbeitung erfolgt bei Temp., bei denen sich Carbide ausscheiden. Ein zusätzliches kurzes (ca. 15 Min.) Anlassen des fertigen Prod. bei 900° gestattet es, die gewünschte Härte zu erzielen. (Poln. P. 24 114 vom 25/7. 1935, ausg. 16/1. 1937.) KAUTZ.

I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges. (Erfinder: **Hermann Holler**), Frankfurt a. M., *Härten der Oberfläche von Werkstücken* nach Patent 640 049, gek. durch die Verwendung des elektr. Lichtbogens. (D. R. P. 642 709 Kl. 18c vom 1/4. 1934, ausg. 12/3. 1937. Zus. zu D. R. P. 640 049; C. 1937. I. 5103.) HABEL.

Lawrence S. Wilbur, Evanston, Ill., V. St. A., *Wiederverwendbarmachen gebrauchter Metallgegenstände* mit unbekanntem C-Gehh. von 0,3—0,7% u. unbekanntem Zugfestigkeiten von 75—115 kg/qmm. Die Stücke werden auf 870—980° erhitzt, langsam abgekühlt, auf Schmiedetemp. von 785—980° wieder erhitzt, bei dieser Temp. neu geformt, dann abgeschreckt u. auf ca. 315° angelassen. — Bes. geeignet für alte Schienenverbindungsblaschen; die Stücke erhalten alle eine Zugfestigkeit von mindestens 70 kg/qmm u. genügen hinsichtlich der Zähigkeit den Eisenbahnvorschriften. (A. P. 2 061 264 vom 10/2. 1934, ausg. 17/11. 1936.) HABEL.

Carl Paul Debuch, Deutschland, *Gewinnung von metallischem Zink* aus oxyd. Verb. durch Red. in Ggw. von Fe u. Dest. des Zn. Die Zn-Verb. werden mit Fe-Oxyden bei Temp., bei denen noch keine erhebliche Verdampfung eintritt, z. B. 700—900°, mit reduzierenden Gasen, vorzugsweise in einem Drehofen, behandelt, worauf aus dem entstandenen Gemisch aus metall. Zn u. Fe das Zn in einem 2. Ofen, z. B. in einer Retorte oder einem elektr. Ofen, verflüchtigt u. als Hütten- oder Fein-zink gewonnen wird. Bei der Red. entsteht festes metall. Fe, neben dem red. Zn gleichfalls als Metall vorhanden ist. Das Fe im zinkfreien Rückstand kann auf handelsübliche Eisen- oder Stahlsorten verarbeitet werden. Man kann das Gemisch aus Fe u. Zn auch unmittelbar, z. B. als Katalysator oder Red.-Mittel, verwerten. (F. P. 812 104 vom 15/7. 1936, ausg. 30/4. 1937. D. Prior. 23/7. 1935.) GEISZLER.

American Metal Company, V. St. A., *Gießen von desoxydiertem Kupfer*. Das geschmolzene Metall wird zunächst unter Verwendung gasförmiger oder fester desoxydierender Mittel oder einem Gemisch von gasförmigen u. festen Mitteln entgast

u. desoxydiert. Der auf diese Weise desoxydierte Werkstoff wird aus dem Desoxydationsraum durch eine Vakuumkammer geleitet u. von dort im Vakuum vergossen. (F. P. 811 912 vom 19/10. 1936, ausg. 26/4. 1937. A. Prior. 16/10. 1935.) FENNEL.

Pierre Jacquet, Paris, Frankreich, *Polieren von Kupfer oder seinen Legierungen*, dad. gek., daß die Gegenstände in eine Lsg., enthaltend über 200 g in 1 l W. an H_2PO_4 oder $H_4P_2O_7$, als Anode eingesetzt werden u. durch die Lsg. ein elektr. Strom mit einer Spannung, die keine Gasentw. hervorruft, geschickt wird. (Schwz. P. 187 439 vom 11/12. 1935, ausg. 16/1. 1937.) SCHREIBER.

Lucien Freling und Jules Dorren, Holland, *Aluminium aus Verbrennungsrückständen*. Diese werden nach Zusatz von Erdalkaliverbb. (z. B. CaO) verbrannt, nach einer Säurebehandlung u. Auswaschen der lösl. Prodd. wird der Rückstand mit Na_2CO_3 u. NaOH behandelt, um eine Lsg. von Natriumaluminat zu erhalten, das in bekannter Weise weiterverarbeitet wird. (F. P. 809 288 vom 7/8. 1936, ausg. 27/2. 1937. Holl. Prior. 10/8. 1935.) REICHELT.

I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges., Frankfurt a. M., und Soc. Générale du Magnesium, Frankreich, *Gewinnung von Magnesium* aus gebranntem Dolomit. Auf die Ausgangsstoffe läßt man eine $MgCl_2$ -Lsg. einwirken, die durch Behandlung eines Teils des gebrannten Dolomits mit einer wss. Lsg. von $CaCl_2$ u. mit CO_2 u. Abfiltrieren des gebildeten $CaCO_3$ erhalten wurde. Das $MgCl_2$ setzt sich mit dem $MgO \cdot CaO$ zu $Mg(OH)_2$ um. Das $Mg(OH)_2$ wird abfiltriert u. durch Brennen in MgO übergeführt, aus dem man durch Einw. von Cl_2 in Ggw. von C $MgCl_2$ herstellt, welches im Schmelzfluß elektrolysiert wird. Das dabei frei werdende Cl_2 geht in das Verf. zurück. (F. P. 811 953 vom 21/10. 1936, ausg. 27/4. 1937. D. Prior. 8/1. 1936.) GEISZLER.

Soc. Générale du Magnésium, Frankreich, und I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges., Frankfurt a. M., *Reduktion magnesiahaltiger Stoffe* mit Si oder Al oder beiden oder anderen Red.-Mitteln, die keine gasförmigen Rk.-Prodd. liefern, im elektr. Ofen. Die Einführung des Rk.-Gemisches in den Ofen erfolgt durch eine senkrecht zum Schlackenpiegel angeordnete Hohlelektrode, vorzugsweise aus Fe. Die Rk. beginnt schon im untersten Teil der Elektrode unter Bldg. einer Verschlusskappe aus gesinterten oder geschmolzenen Reaktionsrückständen, die einerseits ein Herausfallen der Mischung verhindern u. andererseits infolge ihrer verhältnismäßig guten elektr. Leitfähigkeit ein Ansetzen des elektr. Lichtbogens auf der ganzen Fläche zulassen. Da keine C enthaltenden Stoffe (Graphitelektroden) im Ofen vorhanden sind, ist eine Bldg. von CO, das zu einer Oxydation der Mg-Dämpfe führen könnte, nicht möglich. (F. P. 810 536 vom 10/9. 1936, ausg. 23/3. 1937. D. Prior. 11/12. 1935.) GEISZLER.

Canadian Industries Ltd., Montreal, Quebec, übert. von: Barclay K. Read, John S. Godard und Wilfred N. Hall, Toronto, Ontario, Can., *Cyanidierung von Edelmetallerzen*. Aus einer Probe der Ausgangsstoffe wird eine Trübe hergestellt u. an ihr durch Zusatz von CaO das Optimum der Alkalinität bei der Cyanidierung ermittelt, die dann bei der betriebsmäßigen Laugung durch Zusatz von NH_3 -Verbb. eingehalten wird. Ein etwaiger Zusatz von CaO soll hierbei weniger als 0,335 kg je t Erz ausmachen. (Can. P. 360 747 vom 2/5. 1934, ausg. 29/9. 1936.) GEISZLER.

Fritz Leibbrandt, Freiburg, Breisgau, *Erzeugung einer Feingoldschicht auf goldhaltigen Metallegierungen*, dad. gek., daß diese Legierungen anod. in stark verd. Säurelsg. behandelt werden, wobei die Art der Säure so zu wählen ist, daß sie mit den Begleitmetallen des Au leicht lösl. Salze gibt, daß z. B. bei den Begleitmetallen Ag u. Cu HNO_3 -Lsg. verwendet wird, u. wobei die Zeitdauer der Einw. des elektr. Stromes der Dicke der zu erzeugenden Feingoldschicht angepaßt wird. Zur Erzeugung einer Au-Schicht auf einer Au-Cu-Ag-Legierung als Elektrolyt wird eine 2%ig. HNO_3 -Lsg. verwendet. Nach der Behandlung wird mit dem Stahl poliert. (D. R. P. 644 602 Kl. 48a vom 24/11. 1935, ausg. 8/5. 1937.) MARKHOFF.

Paul Alexander, England, *Metallüberzüge durch Metallverdampfung*. Die Metaldämpfe werden auf ihrem Wege von der Verdampfungsstelle zu dem Schichtträger zusätzlich erwärmt, um eine Abkühlung u. Kondensation der Dämpfe zu verhindern, z. B. erfolgt dies durch einen siebartigen Heizkörper. Durch das Verf. erübrigt sich die Anwendung von Drucken von 10^{-4} mm Hg, man kann bei wesentlich höheren Drucken arbeiten. (F. P. 811 756 vom 10/10. 1936, ausg. 22/4. 1937. D. Prior. 12/10. 1935.) MARKHOFF.

William Herbert Exley, Leicester, und Walter Haddon, London, England, *Blätüberzug auf Behältern aus Metall*. Die zu überziehende Oberfläche wird zunächst

elektrolyt. oder durch das Spritzverf. mit einer dünnen Pb-Schicht überzogen; dann werden die Blechplatten aus Pb oder seinen Legierungen aufgelegt u. so erhitzt, daß die aneinanderstoßenden Kanten der Pb-Bleche verschmolzen werden u. die Bleche selbst mit der Grundlage eine feste Verb. eingehen. Man erhält korrosionssichere Gefäße. (E. P. 464 782 vom 24/10. 1935, ausg. 20/5. 1937.) MARKHOFF.

Appunti di metallurgia. Milano: G. Tenconi. 1936. (144 S.) 8°.

E. Herzog, Les méthodes d'essai de corrosion des métaux et alliages. Coll. actualités scientifiques et industrielles. Nr. 437. Paris: Hermann et Cie. 1937. (78 S.) 15 fr.

[russ.] Weniamin Ssemenowitsch Messkin, Ferromagnetische Legierungen. Leningrad-Moskau: Onti. 1937. (791 S.) Rbl. 15.50.

IX. Organische Industrie.

J. H. Frydlender, *Sorbit und seine Verwendungen*. Übersicht über die Eigg., Darst.-Verff. u. industriellen Anwendungen von Sorbit. (Rev. Produits chim. Actual sci. réun. 40. 129—35. 15/3. 1937.) SCHICKE.

P. J. Wilson jr. und J. H. Wells, *Die Pyridinbasen als Feld für die Forschung*. Übersicht über die Gewinnungsmöglichkeiten der Pyridinbasen aus dem Steinkohlenteer (Zahlenangaben über die Produktion in USA). Eigenschaften des Pyridins u. seiner hauptsächlichsten Deriv., deren Verwendung in der Medizin u. als Schädlingsbekämpfungsmittel. (Ind. Engng. Chem., News Edit. 14. 487—88. 20/12. 1936. Pitts-burgh, Pa., Mellon Inst. of Industr. Research.) HEIMHOLD.

Commercial Solvents Corp., übert. von: William J. Bannister, Terre Haute, Ind., V. St. A., *Veresterungsverfahren*. Saure Verb., wie Phthalsäureanhydrid, Monoäthylphthalat, Citronensäure, Mono- oder Diäthylcitrat oder ähnliche Säuren, werden durch Einleiten einer Mischung aus einem aliphat. Alkohol (I) mit weniger als 4 C-Atomen, wie A. oder Propanol, mit einer flüchtigen Fl., wie Bzl., die gegen die Ausgangsstoffe u. den gewünschten Ester (II) indifferent ist, bei mindestens 20° über dem Kp. des I aber unterhalb des Kp. des II, gegebenenfalls in Ggw. eines nichtflüchtigen Beschleunigers, wie H₂SO₄, unter Abführung der aus dem I, dem W. u. der flüchtigen Fl. gebildeten dampfförmigen tern. Mischung verestert. Bei der Herst. von II wie Diäthylphthalat oder Triäthylcitrat mit Kp. über 200° wird z. B. bei 100—140°, vorteilhaft bei 120—130° verestert. (A. P. 2 076 111 vom 17/8. 1934, ausg. 6/4. 1937.) DONAT.

E. I. du Pont de Nemours & Co., Wilmington, übert. von: John C. Woodhouse, Cragmere, Del., V. St. A., *Entfärbung des Keton-Aldehyd-Kohlenwasserstoffgemisches, das in dem Gemisch aus höheren Alkoholen und Methanol enthalten ist, welches bei der katalytischen Hydrierung von CO gewonnen wird, und Abtrennung von Aldehyd aus diesem Gemisch*. Es wird mit einem Alkalimetall behandelt, dekantiert, destilliert. — Z. B. fügt man 0,75 g Na zu 150 ccm einer orangefarbenen Keton-Aldehyd-KW-stoffmischung, Kp. 75—135°, die man, wie geschildert, gewonnen hat, u. dest. bei 100 mm u. 80° im Vakuum. Farbloses Prod.; der Aldehydgeh. ist von 27 auf 4% gesunken. — Alkohol-denaturierungsmittel. (A. P. 2 076 607 vom 27/10. 1934, ausg. 13/4. 1937.) DONLE.

E. I. Du Pont de Nemours & Co., übert. von: Alfred T. Larson, Wilmington, Del., V. St. A., *Säuresynthese*. Vgl. A. P. 2 033 161; C. 1936. I. 4804. Nachzutragen ist, daß Metalle mit mindestens 95% Cu verwendet werden. (A. P. 2 079 216 vom 25/3. 1933, ausg. 4/5. 1937.) DONAT.

North American Rayon Corp., New York, N. Y., übert. von: Rudolph S. Bley, Elizabethton, Tenn., V. St. A., *Ununterbrochene Schwefelkohlenstoffherstellung*. Cellulosehaltige Abfälle von z. B. Viscose, Celluloseestern, -äthern u. dgl. werden in Ggw. wärmespeicherndem Metall, z. B. Mg-Oxyde, -silicate oder -chromate in großen Mengen u. gegebenenfalls von Cellulosebrei bei 700—1000° mit S oder SO₂, vorteilhaft bei Überdruck, in CS₂ übergeführt. Die Metallverb. sollen bei den genannten Temp. nicht schmelzen. (A. P. 2 079 543 vom 25/2. 1935, ausg. 4/5. 1937.) DONAT.

N. S. Drowsow, USSR, *Monoarylthioharnstoff*. Arylisothiocyanate werden in einer wss. (NH₄)₂CO₃-Lsg. erhitzt. — 1300 g Phenylisothiocyanat werden auf dem W.-Bade mit einer wss. Lsg. von 20 g (NH₄)₂CO₃ am Rückflußkühler erhitzt. Beim Erkalten scheidet sich der Monophenylthioharnstoff aus. Ausbeute 92%. F. 53—55°. (Russ. P. 48 180 vom 29/1. 1936, ausg. 31/8. 1936.) RICHTER.

W. A. Ismailski und B. W. Popow, USSR, *Diäthylmetanilsäure*. Metanilsäure (I)

oder das Na-Salz wird in Ggw. von Soda oder NaOH mit C₂H₅Cl unter Druck in einer solchen wss.-alkoh. Lsg. behandelt, daß die A.-Konz. während der Rk. mindestens 80% beträgt. — In einem Autoklaven werden 45 kg I, 76,5 kg calcinierte Soda, 152 kg 96%ig. A. u. 60 kg C₂H₅Cl bei einem Druck von 20 at erhitzt. Das Rk.-Prod. wird filtriert u. die wss.-alkoh. Lsg. zwecks Abscheidung des Na-Salzes der Diäthylmetanilsäure eingedampft. (Russ. P. 48 288 vom 13/11. 1935, ausg. 31/8. 1936.) RICHTER.

Gilbert Thomas Morgan und Norman Joseph Lane Megson, Teddington, Middlesex, England, Phenole. Sauer kondensierte Phenolformaldehydharze werden zunächst im Vakuum u. dann unter gewöhnlichem Druck bei 450° einer Dest. unterworfen. Man kann in Ggw. eines Oberflächenkatalysators arbeiten. Je nach der Natur des angewandten Phenols (Phenol, Kresol, Xylenol) erhält man als Spaltprod.: Kresole u. Dioxydiphenylmethane, Xylenole, Dioxyditolylmethane u. Dimethylxanthene; Isopseudocumenol, Dioxydixylylmethane u. Tetramethylxanthene. (E. P. 463 036 vom 2/8. 1935, ausg. 15/4. 1937.) NOUVEL.

F. Hoffmann-La Roche & Co. Aktiengesellschaft, Basel, Glykolsalicylacylcyloxyester, dad. gek., daß man Alkalisalze der Salicylsäure mit β -Chloräthylestern aliph. Säuren erhitzt. Danach wurden erhalten: aus Na-Salicylat (I) u. β -Chloräthylester (II) der Ameisensäure \rightarrow Glykolsalicylformylester, Kp.₁₁ 163—165°, nach längerem Stehen in der Kälte — farblose Krystalle, F. 26°; I u. II der Essigsäure \rightarrow Glykolsalicylacetyloxyester, Kp.₁₂ 170—171°, farb- u. geruchloses Öl; I u. II der Isovaleriansäure \rightarrow Glykolsalicylisovaleryloxyester, ziemlich dickes Öl, Kp.₁₂ 201°. (Poln. P. 23 812 vom 15/4. 1936, ausg. 10/11. 1936. D. Prior. 24/5. 1935.) KAUTZ.

Gesellschaft für Chemische Industrie in Basel, Basel, Substituierte Amide fettaromatischer Säuren nach dem Hauptpatent, dad. gek., daß man auf fettaromat. Säuren bzw. deren Deriv. Aminoalkohole mit prim. oder sek. Aminogruppe eventuell in Gestalt von Metallverb., Alkylhalogenhydrinen oder Alkyldihalogeniden oder ähnlichen Verb. einwirken läßt. Auf diese Weise wurde aus Diphenyllessigsäure (I) u. Aminoäthanol das 2-Oxyäthylamid der I als weiße Nadeln, F. 119—121°, u. entsprechend das 2-Chloräthylamid der I als farblose Krystalle, F. 125°, u. weiter 2-Diäthylaminoäthylamid der I, welches ident. mit der entsprechenden Base des Hauptpatents (vgl. C. 1935. II. 1917) ist, erhalten. (Poln. P. 23 568 vom 18/2. 1935, ausg. 7/10. 1936. Schwz. Prior. 18/9. 1934. Zus. zu Poln. P. 21 688; C. 1936. I. 5587.) KAUTZ.

W. J. Sserdjukow und I. M. Lebedew, USSR, Reinigung von rohem Cumarin (I). Das in üblicher Weise aus Salicylsäure oder o-Kresol erhaltene rohe I wird in schwacher H₂SO₄ unter Erwärmen u. Rühren gelöst, mit W. verd. u. das ausgeschiedene krystall. I aus A. umkrystallisiert. (Russ. P. 48 954 vom 14/1. 1936, ausg. 31/8. 1936.) RICHTER.

M. M. Katzelsson, A. M. Poljakowa, N. A. Preobraschenski und W. A. Preobraschenski, USSR, Darstellung von Pilocarpin und seinen Homologen. α -Homopilocarpin (I), das Benzoat davon oder α -Chlormethylpilocarpin werden mit einer Cu-Acetatlg. u. einem aliph. Aldehyd in ammoniakal. Lsg. behandelt. In das Rk.-Prod. wird H₂S eingeleitet, worauf das abgeschiedene Pilocarpidin bzw. seine Homologen in üblicher Weise methyliert werden. — 200 cem einer wss. Lsg. von I werden in 300 cem einer Lsg., die aus Cu-Acetat, HCHO (40%ig) u. NH₃ (25%ig) besteht, eingegossen u. erwärmt. Nach dem Erkalten wird H₂S eingeleitet, der ausgeschiedene Nd. abgetrennt u. das Filtrat in üblicher Weise methyliert. (Russ. P. 47 693 vom 26/10. 1935, ausg. 31/7. 1936.) RICHTER.

X. Färberei. Organische Farbstoffe.

Paul Ruggli, Die Definition der Substantivität von Farbstoffen und ihre Messung. Die für die Best. des Aufziehvermögens minus Abziehbarkeit angegebene Meth. (C. 1934. I. 2829) hat sich bewährt u. ist auch für farblose Körper u. Textilhilfsprod. angewendet worden. Für die Best. der Substantivität alkal. Küpen von Küpen- u. S-Farbstoffen werden noch Unters. nötig sein. (Kleppzigs Text.-Z. 40. 271—73. 12/5. 1937. Basel.) SÜVERN.

—, Eine neue, praktische Art der grundsätzlichen Einteilung von Färbverfahren und Farbstoffen beim Färben von Mischgeweben aus Baumwolle und Viscosekunstseide oder Vistra mit substantiven Farbstoffen. Es werden 3 Gruppen von substantiven Farbstoffen angegeben, die erste enthält Farbstoffe, die bei 45—50° mit Salz gefärbt werden, die zweite solche, die bei Kochtemp. ohne Salz u. die dritte Farbstoffe, die bei Kochtemp. mit Salz gefärbt werden. Die betreffenden Farbstoffe ergeben, nach dem je-

weiligen Verf. angewendet, auf Baumwolle u. Viscosekunstseide fasergleiche Färbungen. (Dtsch. Färber-Ztg. 73. 221—22. 16/5. 1937.) SÜVERN.

P. Colomb, *Fixieren von Baumwollgeweben vor dem Färben*. Die Neigung vieler Baumwollgewebe beim Färben u. a. Veredelungsvorgängen kraus zu werden u. sich zu rollen, wird durch die Mercerisation mit NaOH von 30° Bé behoben. Denselben Effekt erzielt man durch Behandlung mit Laugen von 12—15° Bé. Ratschläge für verschied. Gewebearten. Rezepte für Erschwerungs- u. Weichappreturen. (Rev. gén. Teinture, Impress., Blanchiment, Apprêt 15. 223—25. April 1937.) FRIEDEMANN.

K. Jochum, *Neuere Erfahrungen auf dem Gebiet der Färberei von Wolle und Wollzellwollgemischen*. Die Vorappretur u. das Färben von Streichgarn, Kammzugbobinen, Web-, Strick- u. Wirk-, Strumpf- u. Jumpergarnen, die Erzielung seewasserrechter Färbungen u. das Färben von Stückware ist unter Nennung geeigneter Farbstoffe besprochen. (Kleppzigs Text.-Z. 40. 294—98. 12/5. 1937.) SÜVERN.

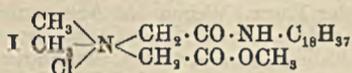
H. Roche, *Die Herstellung gefärbter Kunstseide*. Die Verwendung von Anthrachinon- oder indigoiden Farbstoffen, von S-Farbstoffen, Körperfarben, Ruß, Leukoküpenfarbstoffen u. ihren Estern ist besprochen sowie das Spinnen von mit Pigmenten versetzten Lsgg., wobei auch mehrere Pumpen verschied. gefärbte Lsgg. abgeben, u. die Erzeugung weißer Fäden unter Zusatz bläuender Pigmente. (Silk and Rayon 11. 242—44. 320. 349. April 1937.) SÜVERN.

A. Franken, *Verdickungen im Filmdruck*. Für den Filmdruck finden zweckmäßig als Verdickungen Stärkeumwandlungsprodd. Verwendung, die aber nicht bis zum Zucker abgebaut sein dürfen, sondern noch dem koll. Charakter der Stärke nahe stehen. Zur Verbesserung der Zügigkeit wird diesen Verdickungen ein nicht veresifbares Öl zugesetzt, z. B. *Printogen W*. Über aus Gummi hergestellte Druckpasten vgl. H. GERBER (C. 1937. I. 4428). (Kleppzigs Text.-Z. 40. 312—13. 19/5. 1937.) FRIEDE.

Richard Kahl, *Neue Siriuslichtfarbstoffe*. Besprechung der Eig. u. Verwendungsweisen einer Reihe von Farbstoffen u. Muster von Färbungen auf Viscoseseide Agfa. (Mschr. Text.-Ind. 52. 144—45. Mai 1937.) SÜVERN.

—, *Neue Farbstoffe. Siriuslichttürkisblau G* der I. G. FARBENINDUSTRIE AKT.-GES. hat außergewöhnliche Klarheit u. hohe Lichtechtheit auch in hellen Tönen, die damit erzielten grünblauen Töne sind in dieser Klarheit auch mit bas. Farbstoffen nicht zu erhalten. Mischgewebe aus Baumwolle u. Viscoseseide werden Ton in Ton gefärbt, das Egalisiervermögen ist hervorragend u. streifig färbende Kunstseide wird egal gefärbt. Im Halbwoolbade bleibt Wolle rein weiß. Auch für den Druck von Seide u. im Ätzdruck bei Verwendung von Pigmentzusätzen u. Leukotrop W konz., nicht aber für den Seidenätzdruck bietet der Farbstoff Interesse. (Wollen- u. Leinen-Ind. 57. 144. 16/5. 1937.) SÜVERN.

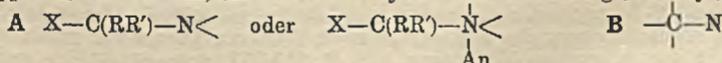
I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges., Frankfurt a. M., *Verbesserung der Echtheitseigenschaften von Färbungen mit substantiven Farbstoffen auf Cellulosefasern*, dad. gek., daß man die Färbungen mit Lsgg. von Verb. nachbehandelt, die 5-wertigen N, mindestens eine COOH-Gruppe oder deren funktionelle Derivv., die an das 5-wertige N-Atom durch eine C-Kette gebunden ist, u. mindestens einen aliph. Rest von mehr als 6 C-Atomen enthalten. — Beschrieben ist die Verwendung von *Acetyloctodecylamid-*



dimethylbetainchloridmethyl-ester von der Zus. I (1 g je Liter), von *Octodecyl-dimethylbetain-dodecylamidchlorid* (2 g je Liter), von *Trimethylbetainoleylamidchlorid* (1 g je Liter),

von *Octodecyl-dimethylbetainchloridmethyl-ester* (2 g je Liter) u. von *Trimethylbetain-octodecylamidchlorid* (1 g je Liter). Die Wasserechtheit von Färbungen auf Baumwolle oder *Cellulosekunstseide* oder Gemischen daraus wird verbessert u. die Faser erhält einen weichen Griff. (F. P. 811 809 vom 10/10. 1936, ausg. 23/4. 1937. D. Prior. 10/10: 1935.) SCHMALZ.

Aceta G. m. b. H., Berlin, *Erhöhung der Anfärbbarkeit von Naturfasern oder Kunststoffen, die mit Carbonylverbindungen, insbesondere Aldehyden, umsetzungsfähige H-Atome enthalten, für saure Farbstoffe*, dad. gek., daß man die Ware mit Verb., welche die Gruppen A, worin X OH, SH oder deren acylsubstituierte Analoge, Oxalkyl, S-Alkyl,



eine sek. Aminogruppe, die durch das N-Atom gebunden ist, eine Amidgruppe, durch C

an die Gruppe **B** gebundene Radikale, Halogen oder einen Sulfonsäurerest, R u. R' organ. Reste, Alkylengruppen oder H u. An ein Anion darstellen, enthalten, gegebenenfalls in Ggw. eines Beschleunigungsmittels u. gegebenenfalls in mehreren Stufen bei erhöhter Temp. oder bei gewöhnlicher Temp., umgesetzt u. gegebenenfalls eine Alkylierung, z. B. mit Alkylenoxyden, gegebenenfalls nach Vorbehandlung mit einer Säure u. gegebenenfalls in Ggw. von Quellern, folgen läßt. — Beschrieben ist die Behandlung von *Seide* (**I**) bei Zimmertemp. mit einer Lsg. von 10% *Dimethylaminomethanol* (**II**), die 0,5% *Trimethylamin* (**III**) enthält, während 20 Minuten. Man quetscht ab u. bringt die so behandelte Ware unter Vermeidung von Aminverlust in ein geschlossenes Gefäß, worin sie 8 Stdn. bei einer relativen Luftfeuchtigkeit von 90% bei 50° gehalten wird. Ebenso kann *Wolle* behandelt werden. Die so behandelte Wolle oder Seide zeigt nicht nur erhöhte Affinität für die gebräuchlichen sauren Farbstoffe, sondern auch für *Direktfarbstoffe* u. *Schwefelsäureester* von *Leukoküpfenfarbstoffen*. — *Kunstseide aus Seidenfibroin* wird 4 Stdn. bei 40° mit einer Lsg. von 10% **II**, die eine geringe Menge **III** enthält, behandelt. — *Kunstseide aus Äthylcellulose* von niedrigem Äthylierungsgrad, lösl. in Bzl.-A., die 10% *Polyacrylsäureamid* (**IV**) enthält, wird in geschlossenem Gefäß 16 Stdn. bei 80° in 10%_{ig} Lsg. von **II** behandelt. — Ersetzt man **IV** durch *Novolacke* aus 10 Mol. Phenol u. 5 Mol. NCOH, so ist die Affinität der Äthylcellulose für saure Farbstoffe ebenfalls beträchtlich erhöht. — *Films* aus *Acetylcellulose* mit 54% Essigsäuregeg. werden 18 Stdn. bei 50° mit einer 10%_{ig} wss. Lsg., die Dimethylamin (**VI**) u. HCOH im mol. Verhältnis enthält, behandelt. Verwendet man HCOH u. **VI** im Verhältnis von 1 Mol. zu 2 Mol., so tritt Verseifung der Acetylcellulose ein. Der Film wird in Aceton unlösl. u. färbt sich mit sauren Farbstoffen noch tiefer. — Unerschwerte **I** wird 8 Stdn. bei 60° u. einer relativen Luftfeuchtigkeit von 75% in einem Gefäß mit 10 oder 25% Tetramethylmethyldiamin, Kp. 84°, erhitzt. Das Amin verdampft u. kommt gleichmäßig auf die Seide zur Einwirkung. (F. P. 810 396 vom 4/8. 1936, ausg. 20/3. 1937. D. Prior. 6/8. 1935.) SCHMALZ.

Gesellschaft für Chemische Industrie in Basel, Basel, Schweiz, *Herstellung von unlöslichen Azofarbstoffen auf der Faser*, dad. gek., daß man Gemische aus *Antidiazolaten* oder *Diazoaminoverbb.* u. Azokomponenten auf die Faser bringt, trocknet, die Ware dann zunächst mit kalter Mineralsäure behandelt, indem man sie z. B. zwischen zwei Zylindern durchlaufen läßt, von denen einer in 6%_{ig} verdickter HCl umläuft, u. dann säurebindende Mittel, z. B. 3—5%_{ig} Na₂CO₃-Lsg., bei schwach erhöhter Temp., z. B. bei 45—50°, einwirken läßt. Beschrieben ist die Herst. von *Eisfarben* unter Verwendung der gebräuchlichen substantiven Azokomponenten. Die Färbung wird nur an den bedruckten Stellen entwickelt, ohne daß unerwünschte Nebenwrkgg. eintreten. (F. P. 811 539 vom 1/10. 1936, ausg. 16/4. 1937. Schwz. Prior. 19/10. 1935.) SCHMALZ.

Société Anonyme des Matières Colorantes et Produits Chimiques de Saint-Denis, André Wahl und Maurice Paillard, Seine, Frankreich, *Herstellung von unlöslichen Azofarbstoffen auf der Faser*, dad. gek., daß man die Faser mit dem Salz einer 2-Alkylaminonaphthalin-1-sulfonsäure, die keine weiteren lösl. machende Gruppen enthält, behandelt, trocknet u. die Färbung mit mineralischen Lsgg. von Diazoverbb. von Aminen, die keine lösl. machenden Gruppen enthalten, entwickelt. Es entwickelt sich unmittelbar durch Einw. der Diazoverb. unter Abspaltung der SO₂H-Gruppe der Azokomponente der unlösl. Azofarbstoff auf der Faser. Wegen der Abwesenheit alkal. Mittel eignet sich das Verf. bes. zur Herst. unlösl. Farbstoffe auf tier. Fasern, wie *Wolle* u. *Seide*, auch im *Zeugdruck*. In diesem Falle geht man so vor, daß man ein Gemisch der Azokomponente u. der Diazokomponente aufdruckt u. den Farbstoff in einer mineralischen Lsg. von HNO₂ entwickelt oder dem Gemisch von vornherein NaNO₂ zusetzt u. durch Säurepassage entwickelt. Beschrieben ist die Verwendung von 2-Methylaminonaphthalin-1-sulfonsäure, erhältlich durch Erhitzen eines Gemisches von 100 g 2-oxynaphthalin-1-sulfonsäurem Na u. einer Lsg., erhalten durch Lösen von 32 g SO₂ in 450 g W., enthaltend 50 g Methylamin, auf 125—130° in einem Rührautoklaven während 18 Stunden. Nach Filtrieren u. Zusatz von Mineralsäure in der Kälte erhält man die freie Säure als in kaltem W. wenig lösl. Krystalle. In ähnlicher Weise erhält man unter Verwendung von Äthylendiamin an Stelle von Methylamin die 2-Aminoäthylaminonaphthalin-1-sulfonsäure, deren Aeylderiv., z. B. 2-Acetylaminoäthylamino-, 2-Benzoylaminoäthylamino- u. 2-Sulfoylaminoäthylaminonaphthalin-1-sulfonsäure, ebenfalls verwendet werden. Je nach Wahl der Diazoverb. erhält man rote, violette, blaue u. orange Färbungen. (F. P. 811 711 vom 6/1. 1936, ausg. 21/4. 1937.) SCHMALZ.

I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges., Frankfurt a. M., *N*-Substituierte 1,4-Diaminoanthrachinone. Auf eine Mischung von 1,4-Dioxy- mit 2,3-Dihydro-1,4-diamino- oder von 1,4-Diamino- mit 2,3-Dihydro-1,4-diamino- oder von 1,4-Diamino- mit 2,3-Dihydro-1,4-dioxyanthrachinonen läßt man wenigstens 2 Mol eines prim. Amins oder ein Gemisch von 2 verschiedenen prim. Aminen einwirken. Die erhaltenen Farbstoffe dienen zum Färben von Acetatseide, Celluloseestern oder -äthern, Fetten, Ölen, Wachsen, Lacken, festen oder fl. KW-stoffen u. Kunststoffen aller Art. — Eine Mischung aus 1,4-Dioxyanthrachinon (I), 2,3-Dihydro-1,4-diaminoanthrachinon (II), 25%_{ig} wss. Methylaminlg. (III) u. Isobutylalkohol (VIII) erhitzt man unter Rühren 10–12 Stdn. auf 60–70°, bis kein Ausgangsstoff mehr nachweisbar ist, saugt nach dem Erkalten ab, wäscht mit CH₃OH u. trocknet, das entstandene 1,4-Dimethyldiaminoanthrachinon färbt Acetatseide blau. Mit anderen prim. Aminen entstehen die entsprechenden substituierten 1,4-Diaminoanthrachinone. Durch Erhitzen einer Mischung von I, II, Athanolamin (IV) u. W. erhält man das Acetatseide blau färbende 1,4-Dioxyäthyl-diaminoanthrachinon, blaue Krystalle; ähnliche Farbstoffe erhält man mit β - u. γ -Oxypropylamin oder β -Oxy-*n*-butylamin. Durch Erhitzen einer Mischung von I, II, 25%_{ig} wss. III, *n*-Propylamin u. CH₃OH auf 60–65° erhält man 1-Methylamino-4-*n*-propylaminoanthrachinon, das Acetatseide kräftig blau färbt. Durch Erhitzen einer Mischung von I, II, 25%_{ig} wss. III, IV u. VIII auf 70–80° erhält man in 12 Stdn. das 1-Methylamino-4-oxyäthylaminoanthrachinon, blaues krystallin. Pulver, das Acetatseide tief blau färbt. Bei 10-st. Erhitzen von I, II, Benzylamin (VII) u. VIII auf 95–100° entsteht 1,4-Dibenzoldiaminoanthrachinon, das beim Sulfonieren eine Wolle blau färbende Sulfonsäure liefert. Man erhitzt I, II, *n*-Butylamin (V) u. Butanol 10 Stdn. auf 60–70°, gibt Cu-Acetat u. Piperidin zu u. leitet Luft durch, bis die Fl. blau geworden ist; man erhält 1,4-Di-*n*-butyldiaminoanthrachinon, blaue Krystalle, das sich bes. zum Färben von KW-stoffen eignet. Durch Erhitzen einer Mischung aus 1,4-Diaminoanthrachinon (VI), II, 25%_{ig} wss. III, V u. VIII entsteht ein Acetatseide blau färbender Farbstoff. Eine Mischung von 1,4,5,6-Tetraoxyanthrachinon, II, IV u. VIII erhitzt man 15 Stdn. auf 95–100° u. saugt nach dem Erkalten ab; der Farbstoff färbt Acetatseide grünstichig blau. Durch Erhitzen von VI, 2,3-Dihydro-1,4-dioxyanthrachinon, *n*-Propylamin u. VIII im geschlossenen Gefäß auf 140° erhält man in 12 Stdn. 1,4-Di-*n*-propyldiaminoanthrachinon, blaue Krystalle, das Acetatseide blau färbt. Beim Erhitzen einer Mischung von 1,4,5-Triaminoanthrachinon, 2,3-Dihydro-1,4,5-triaminoanthrachinon, 25%_{ig} wss. III, IV u. VIII auf 140° im geschlossenen Gefäß entsteht ein Acetatseide blaugrün färbender Farbstoff. Aus 1,4,5,8-Tetraaminoanthrachinon, seiner 2,3-Dihydroverb. erhält man beim Erhitzen mit prim. aliph. Aminen rein blaue Farbstoffe. Beim Erhitzen von I, II, IV, *p*-Phenyldiamin u. Cyclohexanol auf 150–160° entsteht ein Acetatseide blaugrün färbender Farbstoff. Aus I, II, Cyclohexylamin u. VIII erhält man bei 100° 1,4-Dicyclohexylaminoanthrachinon, das Kunstmassen blau färbt. Aus *p*-Toluidin u. Cyclohexanol erhält man beim Erhitzen 1,4-Di-*p*-toluidoanthrachinon, blaues Pulver, dessen Sulfonsäure Wolle blau färbt. Beim Erhitzen von I, II, 1,3-Propanolamin u. VIII erhält man 1,4-Di- γ -oxypropyldiaminoanthrachinon, das Acetatseide blau färbt. In ähnlicher Weise erhält man 1,4-Dioxybutylaminoanthrachinone. Aus I, II, 25%_{ig} wss. III, VII u. VIII erhält man bei 70° 1-Methylamino-4-benzylaminoanthrachinon, das Acetatseide blau färbt. In analoger Weise erhält man 1-Methylamino-4-cyclohexylamino-, 1-Oxyäthylamino-4-*n*-butylamino-, 1-Oxyäthylamino-4- β -oxypropylamino-, 1-Oxyäthylamino-4- γ -oxypropylamino-, 1- β -Oxypropylamino-4- γ -oxypropylaminoanthrachinon, die Acetatseide blau färben. (E. P. 461 428 vom 9/7. 1935, ausg. 18/3. 1937. F. P. 810 026 vom 9/7. 1936, ausg. 13/3. 1937. D. Prior. 9/7. 1935.) FRANZ.

E. I. Du Pont de Nemours & Co., Wilmington, Del., V. St. A., Indanthronfarbstoffe. Man fällt die Farbstoffe aus der Kuppe bei 15–35° in Ggw. eines in W. lösl. Kondensationsprod. aus Epichlorhydrin oder Dichlorhydrin u. NH₃ oder einem prim. aliph. Amin. Man erhält die Farbstoffe in sehr fein verteilter Form. Gereinigtes 3,3'-Dibrom-*N*-dihydro-1,2,2',1'-anthrachinonazin suspendiert in dest. W. u. der Verb. aus Dichlorhydrin u. NH₃, versetzt bei 30° mit NaOH u. Na-Hydrosulfit, rührt bei 30–33°, nach 20 Min. ist der Farbstoff völlig verküpt, bei weiterem Rühren fällt der Farbstoff in sehr kleinen Teilchen aus, nach 20 Stdn. fällt kein Farbstoff weiter aus. Ähnlich verhält sich 3,3'-Dichlor-*N*-dihydro-1,2,2',1'-anthrachinonazin, Monobrommonochlorindanthron, Trichlorindanthron usw. Die erhaltenen sehr fein verteilten Farbstoffe eignen sich zum Färben nach dem Klotzverf. u. für den Zeugdruck. (E. P. 462 548 vom 10/9. 1935, ausg. 8/4. 1937.) FRANZ.

Imperial Chemical Industries Ltd., London, Reginald Patrick Linstead, London, und Charles Enrique Dent, Blackley, Manchester, Halogenierte Phthalocyaninfarbstoffe. Phthalocyaninfarbstoffe behandelt man mit chlorierenden oder bromierenden Mitteln so, daß die Gesamtzahl der vorhandenen Halogenatome wenigstens 8 ist. Man erhält blaugrüne bis grüne Verb., die als Pigmente verwendet werden können. Metallfreies *Phthalocyanin* (I) (vgl. E. P. 389 842) vermischt man mit Br u. erhitzt im geschlossenen Gefäß 2 1/2 Stde. auf 300°, das gelbbraune Pulver erwärmt man zum Entfernen des Br u. HBr im Vakuum auf 250°, man erhält ein grünes Pulver, sehr wenig lösl. in organ. Fl., das aus sd. 1-Chlornaphthalin als mikrokristallin. Pulver auskristallisiert, es enthält 63% Br, das etwa 11 Atomen Br entspricht. Es bildet in dispergiertem Zustande ein sehr lichtechtes grünes Pigment. Metallfreies I erhitzt man mit fl. Cl im geschlossenen Gefäß 6 Stdn. auf 250° u. entfernt nach dem Öffnen des Gefäßes Cl u. HCl bei 250°, die Verb. enthält 45,7% Cl (= 12,2 Atome Cl). *Cu-Phthalocyanin* (vgl. E. P. 410 814, Beispiel 2) liefert mit Br eine grünblaue Verb. mit 2,5% Br (= 5,3 Atome Br), bei weiterem Erhitzen mit Br erhält man eine Verb., Krystalle aus Chlornaphthalin, mit 66,2% Br (= 12,6 Atome Br), sie enthält kein Cu mehr; sie bildet ein grünes Pigment. Metallfreies I erhitzt man mit SO₂Cl₂ 4 1/2 Stdn. auf 230° im geschlossenen Gefäß, vertreibt nach dem Öffnen SO₂Cl₂, HCl u. SO₂, u. verrührt das erhaltene grünlichbraune Pulver zum Entfernen des lose gebundenen Cl mit verd. NaOH; die Verb. enthält 46% Cl (= 12 Atome Cl), rein grünes Pigment. Metallfreies I erhitzt man im geschlossenen Gefäß mit SO₂Cl₂ u. AlCl₃ 1/2 Stde. auf 200 bis 210°, dest. den Überschuß von SO₂Cl₂ ab u. verrührt den Rückstand mit kaltem Wasser. Die erhaltene Verb. behandelt man zum Entfernen des labilen Cl mit verd. NaOH, wäscht u. trocknet, die Verb. enthält Al, grünes Pigment. Metallfreies I erhitzt man mit SO₂Cl₂ u. SOCl₂ 48 Stdn. unter Rückfluß, die entstandene Verb. enthält 36,8% Cl (= 8,3 Atome). Metallfreies I erhitzt man mit SO₂Cl₂ u. SOCl₂ unter Rückfluß u. leitet in das sd. Gemisch Cl 50 Stdn. ein, man erhält eine rein grüne Verb., die 41,8% Cl (= 10,2 Atome) enthält. *Cu-Octa(3,6)chlorphthalocyanin* (darstellbar aus 3,6-Dichlorphthalsäureanhydrid, CuCl₂ u. Harnstoff) u. Br erhitzt man im geschlossenen Gefäß 15 Stdn. auf 270°; man erhält ein Gemisch von *Cu-Phthalocyanin* u. metallfreiem I, das etwa 12 Atome Halogen enthält u. zwar 6,8% Cl u. 53,5% Br. *Ni-Phthalocyanin* (vgl. E. P. 322 169, Beispiel 3) erhitzt man mit Br 15 Stdn. im geschlossenen Gefäß auf 250°, die entstandene Verb. enthält 2,6% Ni u. 57,6% Br (= 9,7 Atome Br), blaugrünes Pigment. Aus *Zn-Phthalocyanin* (vgl. E. P. 410 814, Beispiel 4) erhält man in analoger Weise eine Verb., die 2,2% Zn u. 63,1% Br (= 12,3 Atome Br) enthält, es hat eine gelbstichig grüne Farbe. (E. P. 461 268 vom 14/8. 1935, ausg. 11/3. 1937. F. P. 809 616 vom 14/8. 1936, ausg. 8/3. 1937. E. Prior. 14/8. 1935.) FRANZ.

W. I. Kusnetzow, USSR, Küpenfarbstoffe. Das durch Oxydation von Dibenzanthron, z. B. nach D. R. P. 259370; C. 1913. II. 1743 erhaltene Prod. wird gegebenenfalls unter Ausschluß von Luft bis zur Erreichung des gewünschten dunkelblauen oder schwarzen Tones auf 350—380° erhitzt. (Russ. P. 48 934 vom 23/10. 1935, ausg. 31/8. 1936.) RICHTER.

A. I. Kulikow, USSR, Salze der Schwefelsäureester von Leukoverbindungen der Küpenfarbstoffe. Leukoverbb., z. B. des Indigo, Thioindigo u. 5,7,5',7'-Tetrabromindigo, werden in Ggw. eines organ. Lösungsm., z. B. Pyridin, mit SO₃ oder Chlorsulfonsäure behandelt. Nach Beendigung der Rk. wird das Prod. mit W. verd., alkal. gemacht u. filtriert. Das Filtrat wird mit NaCl versetzt u. die Lösungsm.-Schicht abgetrennt. Aus dieser scheidet sich beim Abdest. des Lösungsm. im Vakuum oder n. Druck das Salz des Schwefelsäureesters ab. — 72 (Teile) Pyridin werden allmählich unter Köhlen mit 17,5 Chlorsulfonsäure versetzt, dann 12,5 Leukoindigo zugegeben u. zunächst in der Kälte, dann bei 50—60° stehen gelassen. Nach Beendigung der Rk. wird mit der 5-fachen Menge W. verd., alkal. gemacht u. filtriert. Das Filtrat wird mit 300 gesätt. NaCl-Lsg. versetzt, die Pyridinschicht abgetrennt u. aus dieser das Pyridin abdestilliert. (Russ. P. 48 139 vom 6/2. 1935, ausg. 31/8. 1936.) RICHTER.

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

K. Würth, Pigment oder Farbstoff? (Vgl. C. 1937. I. 200.) „Farbstoff“ bzw. „Farbkörper“ u. „Lackfarbe“ statt „Pigment“ u. „pigmentierter Lack“ als Fachausdrücke. (Chemiker-Ztg. 61. 318. 14/4. 1937.) SCHEIFELE.

—, *Neuzeitliche Entwicklung der Zink- und Bleifarben*. Allg. Angaben über nicht-erhärtende Bleimennige, Zinkweiß, Lithopone, sublimiertes Bleiweiß u. Carbonatbleiweiß. (Paint, Oil chem. Rev. 99. Nr. 8. 36—40. 15/4. 1937.) SCHEIFELE.

—, *Organische Buntfarben*. Angaben über Darst. u. Eigg. organ. Pigmente u. Farblacke. (Paint, Oil chem. Rev. 99. Nr. 8. 24—27. 15/4. 1937.) SCHEIFELE.

Theodore F. Bradley, *Trocknende Öle und Harze. Mechanismus des Trockenvorganges*. Das Trocknen von Ölen u. Harzen steht in Beziehung zu chem. Rkk., die eine Oxydation in sich schließen. Die spezif. Natur dieser Rkk. ist jedoch von geringerer Bedeutung als die Funktionsäquivalente der Rk.-Teilnehmer. Das chem. Trocknen wird durch diese Funktionsäquivalente bestimmt u. erfordert den Übergang eines linearen Monomeren in die dreidimensionale polymere Form. Dabei wird akt. Funktionsfähigkeit von potentieller unterschieden. Mono- u. bimol. Ringschlüsse sind von Einfluß. (Ind. Engng. Chem. 29. 440—45. April 1937.) SCHEIFELE.

Ernst Storfer, *Kunstharz in der Anstrichtechnik*. Kurzer Überblick. (Österr. Kunststoff-Rdsch. 1937. 22—24. Beckacite G. m. b. H.) W. WOLFF.

L. A. Jordan, *Vorbereitung von Metallflächen für den Anstrich*. (Vgl. C. 1937. I. 4695.) Sheradisiertes Eisen kann unverzüglich u. ohne Vorbehandlung gestrichen werden; es muß jedoch nicht unbedingt gestrichen werden, da das Sheradisieren an sich bereits beträchtlichen Schutz bietet. (Chem. and Ind. [London] 56. 449. 8/5. 1937.) SCHEIFELE.

W. Villa Gilbert, *Vorbereitung von Metallflächen für den Anstrich*. (Chem. and Ind. [London] 56. 449. 8/5. 1937.) SCHEIFELE.

J. Mitchell Fain, *Zunehmende Anwendung organischer Überzüge auf Metallen*. Kurzer Überblick über die Herst. von Kunstharzen auf Grundlage von *Alkydalen*, *Polyacrylsäureverbb.* u. *Vinylacetat-Vinylchloridmischpolymerisaten*, ihre Verarbeitung zu Anstrichmitteln unter bes. Hinweis auf ihre Verwendung für die Lackierung von Bierdosen, sowie über die Prüfung auf Feuchtigkeitsdurchlässigkeit. Hinweis auf *Hämatoxylin* u. die *Schwermetallsalze organ. mehrbas. Säuren*, die als Pigmente verwendet werden. (Metal Clean. Finish. 9. 125—28. 130. Febr. 1937. Brooklyn, New York, Foster D. Snell, Inc.) W. WOLFF.

H. W. Chatfield, *Die Wärmebehandlung der Lacköle*. (Vgl. C. 1937. I. 4696.) (Paint Colour Oil Varnish Ink. Lacquer Manuf. 7. 144—45. Mai 1937.) SCHEIFELE.

M. Singer und **E. Liebermann**, *Allgemeiner Überblick über Celluloselacke*. (Seifensieder-Ztg. 64. 307—08. 347—48. 12/5. 1937.) WILBORN.

C. L. Mantell, **C. H. Allen** und **K. M. Sprinkel**, *Die physikalischen und chemischen Eigenschaften von Naturharzen*. Von ostind. Kopal, Manila-, Kauri- u. Kongokopale u. Damarharzen wurden die Kennzahlen u. die Löslichkeiten in den verschiedensten Lösungsmitteln bestimmt. (Off. Digest Federat. Paint Varnish Product. Clubs 1937. 35—41. 76—83. März. Detroit, Pittsburgh, Cincinnati, Amerika.) WILB.

Erich Stock, *Untersuchungen über die Harze. Über das Harz von Symphonia globulifera L.* (Vgl. C. 1936. II. 4165.) Die in Brasilien vorkommende *Symphonia globulifera L.* liefert ein elemähnliches Harz, die im belg. Kongo heim. Pflanze eine Art Pflanzenpech (Bulunguharz). Letzteres zeigt folgende Kennzahlen: SZ. 51,5 bis 52,5, VZ. 112,5—129,5, F. 230—240°, Asche 1,129%, STORCH-MORAWSKI-Rk. rotbraun, Kupferacetatrk. negativ. Das Harz ist lösl. in Terpentinöl, Sangajol, Bzl., Chlf. usw. u. fast lösl. in Bzn. u. Petroläther. Angaben über die Fluoreszenz der Lsgg. unter der Analysenquarzlampe u. die Capillaranalyse des Harzes. Das Harz verkohlte ohne zu schmelzen bei Temp. über 200°. (Farben-Ztg. 42. 459—60. 8/5. 1937.) SCHEIFELE.

A. F. Suter, *Schellack*. (Vgl. C. 1937. I. 1802.) (Paint Varnish Product. Manager 16. Nr. 5. 22—29. Mai 1937.) SCHEIFELE.

A. Rolet, *Die Faktoren, die die Qualität des Terpentin aus Kiefern und anderen Coniferen beeinflussen*. Überblick über die zur Terpentinergewinnung benutzten Pflanzen der Gattung *Pinus*, die Eigg. der daraus hergestellten Terpentine u. die die Qualität beeinflussende techn. Gewinnung. (Matières grasses — Pétrole Dérivés 29. 65—66. 89. 15/4. 1937.) NEU.

Klaus Raschig, *Kurzbericht über den Stand der Edeldunstharzindustrie*. (Gummi-Ztg. 51. 432—33. April 1937. Ludwigshafen/Rh.) W. WOLFF.

G. Petrow und **S. Usstinow**, *Über die Struktur der Resite*. Unters. des Verh. von Resiten [Bakelite (I), Carbolit (II), Neoleukorit (III)] bei der Veresterung mit $\text{CH}_3\text{OH-HCl}$, bei der Methylierung mit Diazomethan u. beim Erhitzen mit alkoh. KOH . An OCH_3 enthielt I 0,65%, II 0,88%, III 0,25%. Die Veresterung mit $\text{CH}_3\text{OH-HCl}$

ergab für I 2,50%, für II 2,94%, für III 2,97% OCH₃. Methylierung der veresterten Harze mit Diazomethan ergab für I 8,03%, für II 8,02%, für III 6,15% OCH₃. Demnach enthalten die 3 Harze: I 2,68% COOH- u. 3,03% OH-Gruppen, II 2,99% COOH- u. 2,78% OH-Gruppen, III 3,95% COOH- u. 1,74% OH-Gruppen. In 0,5-n. alkoh. KOH waren löslich: I 27,69%, II 30,67%, III 53,49%. Das Verh. gegen KOH steht in guter Übereinstimmung mit den Strukturformeln von BAKELAND u. BENDER. (Ind. organ. Chem. [russ.: Promyschlennost organitscheskoi Chimii] 2. 470—72. 1936.) SCHÖNFELD.

T. E. Cassey, *Das Problem der Phenolkunstharze*. Anforderungen u. Klassifizierung im Hinblick auf ihre Verwendung bei der Marine. (J. Amer. Soc. Naval Engr. 49. 65—76. Febr. 1937. Washington, V. St. A., Navy Department.) W. WOLFF.

N. J. L. Megson, *Die Chemie der Phenol-Formaldehydharze*. Vf. weist darauf hin, daß die von SCHEIBER u. BARTHEL (C. 1937. I. 3121) geäußerten Ansichten über den Chemismus der Phenol-Formaldehydharzbdg. in ähnlicher Form bereits von ihm (vgl. C. 1934. I. 1397) veröffentlicht worden sind. (Chem. and Ind. [London] 56. 293. 20/3. 1937. Teddington, Middlesex, Chem. Res. Lab.) W. WOLFF.

R. Plücker, *Kunstharzpreßstoffe als Werkstoffe unserer Zeit und ihre Anwendung in der Technik*. (Z. wirtschaftl. Fertig. 41. Nr. 5. 1—3. 1937. Solingen.) W. WOLFF.

E. Pallas, *Über den Stand der Kunst- und Preßstofftechnik*. Übersicht über auf der Leipziger Frühjahrsmesse gehaltene Vorträge. (Gummi-Ztg. 51. 279. 19/3. 1937. Berlin-Britz.) W. WOLFF.

E. Pallas, *Kunst- und Preßstoffe für den Austauschbau in der neuzeitlichen Maschinengestaltung*. Herst. von Lagern, bes. für die Walzenzapfen von Walzenstraßen, aus Kunststoffen. (Gummi-Ztg. 51. 427—28. 7/5. 1937. Berlin-Britz.) W. WOLFF.

Bürgel, *Die Bedeutung der Kunst- und Preßstoffe für das Baugewerbe*. Überblick über die Zus. u. Eigg. der verschied. Kunstharztypen u. ihre Verwendung im Baugewerbe. (Gummi-Ztg. 51. 429—32. 7/5. 1937. Chemnitz, Staatl. Akademie f. Technik.) W. WOLFF.

Ernest J. Parry und **George W. Ferguson**, *Einfluß von Auripigment auf die Analyse des Schellacks*. Auripigment wirkt bei der Schellackanalyse insofern störend, als es JZ. erhöht, so daß höherer Geh. als Verschnittmittel (Kolophonium) vorgetäuscht wird. Untersucht wurde der Einfl. von HÜBLscher Jodlsg. u. WIJSScher Lsg. auf feingemahlenes Auripigment. Es ergab sich Abfall der JZ., wenn die Menge Arsentrisulfid zunimmt. WIJS-Werte lagen durchweg höher als die HÜBL-Werte. Der freiwerdende S wird durch das Halogen oxydiert; ferner stört der ausgeschiedene S die weitere Umsetzung des restlichen Auripigments mit J. Durch Zusatz von CS₂ wird S in Lsg. gehalten u. Störung der Rk. vermieden. Diesenfalls werden mehr als 12 J-Atome pro Mol. Auripigment verbraucht. (Chemist and Druggist 126. 374—76. 27/3. 1937.) SCHEIF.

J. Scheiber und **F. Seebach**, *Zur Frage der Unterscheidungsmöglichkeit saurer bzw. basisch kondensierter Phenolformaldehydharze*. Die Unterscheidung dieser Harztypen gründet sich auf die Tatsache, daß ein Geh. an *p,p'*-Dioxydiphenylmethan immer saure Kondensation anzeigt, während bei alleinigem Auftreten der *o,p*-Verb. bas. Kondensation vorliegt. Ein aus Phenol u. CH₂O in Ggw. von HCl in der üblichen Weise laboratoriumsmäßig kondensiertes u. entwässertes Harz lieferte bei der Dest. unter 20—25 mm bei 230—250° ein Gemisch von *o,p*- u. *p,p'*-Dioxydiphenylmethan, F. 115 bis 116° bzw. 160°, das durch fraktionierte Krystallisation aus W. zerlegt werden kann. Dagegen gibt t e c h n. sauer kondensiertes Phenolharz nur die *p,p'*-Verbindung. Ihre Isolierung kann außer durch Vakuumdest. auch mittels Extraktion mit NaOH erfolgen. Nach diesem Verf. ist aus alkal. kondensierten Phenolharzen nur *o,p*-Dioxydiphenylmethan zu erhalten. Bei sauer kondensierten Prodd. findet man nach dem Verschmelzen mit Hexamethylentetramin nur die *p,p'*-Verbindung. (Angew. Chem. 50. 278—79. 10/4. 1937. Leipzig, Univ., u. Erkner bei Berlin, Bakelite Ges.) W. WOLFF.

Sotaro Yoshida, Tokio, Japan, *Kreide, die auch als Wasserfarbe dienen kann*, dad. gek., daß z. B. 10 (Teile) Pigment, 2 Palmöl, 0,1 Farbstoff u. 0,2 Talkum oder CaCO₃ vermengt werden (I). Eine weitere M. besteht aus 3 Clay, 0,5 Casein aus Sojabohnen u. 0,9 einer 50%ig. Lsg. von Casein in NH₄OH (II). Ferner werden 1 Bienenzwachs u. 2 Pflanzenwachs verschmolzen (III), sowie 10 hydriertes Öl, 0,13 NaOH u. 0,27 W. vermengt (IV). I, II u. III werden zuerst vermengt u. dann IV zugeknetet, geformt u. getrocknet. (E. P. 461 109 vom 29/5. 1936, ausg. 11/3. 1937. Jap. Prior. 22/7. 1935.) SCHREIBER.

Rodolfo Battistoni, Mailand, *Blanc fixe* durch Rk. von H_2SO_4 mit $BaCO_3$, das z. B. aus BaS u. Na_2CO_3 erhalten wurde unter Gewinnung von reinem Na_2S . (It. P. 298 140 vom 3/4. 1931.)
SCHREINER.

Soc. de Produits Colorants et Plastiques, Colombes, übert. von: **Pierre Robert Lance**, Frankreich, *Farbige Pigmente*. Aus natürlichen oder künstlichen Al-Silicaten, die auch Mg oder Ca enthalten können, wird durch Behandeln mit Säuren (z. B. HCl) koll. SiO_2 in Freiheit gesetzt u. danach durch (lösl. oder unlösl., organ. oder anorgan., natürliche oder künstliche) bas. farbige Stoffe gebunden. (Belg. P. 417 691 vom 30/9. 1936, Auszug veröff. 8/2. 1937. F. P. 807 867 vom 26/10. 1936, ausg. 23/1. 1937.)
SCHREINER.

Hans Wagner, Stuttgart, *Zinkchromat mit erhöhter Rostschutzwirkung*. Eine wss. Suspension von mindestens 8 Teilen Pb-haltigem ZnO oder Mischungen von Zinkweiß mit Pb-Verbb. u./oder metall. Zn werden bei Abwesenheit von H_2SO_4 umgesetzt mit einer wss. Lsg. von 15 Teilen K- oder Na-Bichromat, gegebenenfalls in Ggw. von Substraten. (D. R. P. 644 036 Kl. 22 f vom 6/7. 1935, ausg. 22/4. 1937.)
SCHREINER.

Montecatini Soc. generale per l'Industria Mineraria ed Agricola, Mailand, Italien, *Titandioxydpigmente mit geringem Ölbedarf*. Das hydrolyt. gefällte u. calcinierte TiO_2 wird nach dem Naßmahlen getrocknet u. nochmals trocken gemahlen. (It. P. 301 340 vom 12/8. 1931.)
SCHREINER.

Montecatini Soc. generale per l'Industria Mineraria ed Agricola, Mailand, Italien, *Neutral reagierende Titandioxydpigmente*. Die von hydrolyt. gefälltem TiO_2 adsorbierten H_2SO_4 -Reste werden neutralisiert durch Zugabe von 0,1—6% einer Alkali-verb. (Sulfat, Bisulfat, Chlorid, Nitrat, Carbonat, Bicarbonat, Phosphat selbst oder solche Verb., die diese durch Rk. mit H_2SO_4 oder beim Calcinieren bilden) zu dem bei 700—1000° zu calcinierendem Gut, vorzugsweise 0,1—2% Na- oder 0,3—6% K-Verbindung. (It. P. 301 511 vom 27/8. 1931.)
SCHREINER.

Lincoln Charles Neale, Wimbledon Hill, Surrey, England, *Herstellung einer Anstrichfarbe*, dad. gek., daß Gewebe enthaltender, zerkleinerter Altkautschuk zu etwa gleichen Teilen mit rohem Leinöl vermischt, in einem Autoklaven bis zur Verkohlung der Fasern auf etwa 250—300° erhitzt, über Walzenmühlen geschickt u. mit üblichen Zusatzstoffen der Anstrichtechnik versetzt wird. (E. P. 461 508 vom 17/8. 1935, ausg. 18/3. 1937. Südafrikan. Union Prior. 16/4. 1935.)
SCHREIBER.

American Asphalt Paint Co., übert. von: **Thomas C. Ford**, Kankakee, Ill., V. St. A., *Anstrichfarbe*, bestehend etwa aus 10—80 (°/o) Gilsonit (I), 20—90 eingedickter Öle, z. B. Holz-, Oiticica- (II), Lein-, Perillaöl (III), gegebenenfalls Verdüner (IV) u. Trockenstoff (V). — 50 I, 40 II, 10 III, 113 der filmbildenden Bestandteile in Gestalt von IV u. geringe Mengen V. — Die Hitzebehandlung der Öle kann in Ggw. von S, Se, Seleniden, Sulfiden durchgeführt sein; für II beträgt z. B. die SZ. 3,56—10,22, JZ. 122,6—127,75; D. 0,9939—1,00. — Auch tier. Öle, z. B. Sardinienöl, können Verwendung finden. Pigmente sind Fe_2O_3 , Cr_2O_3 . (A. P. 2 063 669 vom 9/1. 1936, ausg. 8/12. 1936.)
SCHREIBER.

New Jersey Zinc Comp., New York, V. St. A., *Herstellung eines in geschlossenen Gefäßen zu lagernden, Zinkstaub und trocknende Öle enthaltenden Anstrichmittels*, dad. gek., daß man dem Zn-Staub vor dessen Vereinigung mit dem Farbenbindemittel bzw. dem Zn-Staub enthaltenden Anstrichmittel vor der Lagerung geringe Mengen, etwa 0,25—1% des Zn-Staubes, W. bindender Stoffe, z. B. CaO , BaO u. bzw. oder aktivierten Bauxit, beimischt. (D. R. P. 643 361 Kl. 22g vom 7/9. 1934, ausg. 7/4. 1937. A. Prior. 6/9. 1933.)
SCHREIBER.

Aleksander Waligóra, Szczebrzeszyn, Polen, *Kolophoniumemulsion*. 100 kg Kolophonium läßt man in stetigem Strom bei 325° durch eine entsprechende Vorr. fließen, wobei 4,3 kg verdampfen u. 2,5 kg daraus als Leichtöl wieder zurückgewonnen werden, während der Rest von 95,7 kg mit einem Erweichungsgrad von 48° nach KRÄMER-SARNOW aufgefangen u. als Emulgator, der auch im Sommer eine genügend feste Konsistenz hat, verwandt werden kann. (Poln. P. 24 019 vom 14/1. 1935, ausg. 15/12. 1936.)
KAUTZ.

Neville Co., Pennsylvania, übert. von: **Joseph Rivkin**, Pittsburgh, Pa., V. St. A., *Kunstharz*. Rohes, polymerisierbare ungesätt. Verb. enthaltendes *Solventnaphtha* (I) wird mit Phenolen [*Kresol* (II), *Phenol*, *Resorcin*, α -Naphthol] in Ggw. von aktiviertem Ton (III) als Rk.-Beschleuniger erhitzt. — Eine Mischung aus 20 (Gallonen) I, 5 II u. III in einer Menge von 6% des Gewichts der Mischung aus I u. II wird allmählich unter Rühren auf etwa 100° erhitzt. Diese Temp. behält man während 4 Stdn. bei,

worauf das Rk.-Gemisch vom III durch Filtrieren abgetrennt u. dest. wird. Als Rückstand erhält man ein weiches Harz, das durch W.-Dampfdest. in ein Harz mit einem F. von etwa 85° übergeht. (A. P. 2 077 009 vom 9/12. 1935, ausg. 13/4. 1937.) SCHWECHT.

G. S. Petrow und S. W. Schischkin, USSR, *Kunstharze*. Phenolformaldehydresole werden mit den bei der Oxydation von Naphtha erhaltenen Estern kondensiert. — 100 g Phenolformaldehydresol in wss. Emulsion werden mit 100 g der genannten Ester versetzt u. gegebenenfalls unter Zusatz von NH₃ kondensiert. (Russ. P. 49 224 vom 8/4. 1936, ausg. 31/8. 1936.) RICHTER.

G. S. Petrow, USSR, *Kunstharze*. Phenole werden mit den bei der Oxydation von Naphtha erhaltenen Oxysäuren oder Harzsäuren u. Glycerin in Ggw. saurer Katalysatoren kondensiert. — Eine Mischung aus 1 Teil Phenol u. 1 Teil der genannten Oxysäuren wird mit 70—150% Glycerin in Ggw. von Mineralsäuren bei 160—200°, gegebenenfalls unter Druck, kondensiert. (Russ. P. 49 225 vom 2/6. 1936, ausg. 31/8. 1936.) RICHTER.

Dr. F. Raschig G. m. b. H., Ludwigshafen a. Rh., *Preßmischungen*, z. B. mit Phenol- bzw. Harnstoffaldehyd-, Alkydharzen, bituminösen Substanzen usw. als Bindemittel, dad. gek., daß sie *Schamotte* (I) als Füllstoff enthalten. — Z. B. verarbeitet man 30 (Teile) härtpbares Phenolharz, das aus einem Gemisch von 85 Novolak, 15 Hexamethylentetramin u. 5 W. besteht, mit 70 gepulverter (I) auf Mischwalzen in üblicher Weise. Die erhaltene M. kann als vollgültiger Ersatz für Asbestschnellpreßmischungen dienen. (E. P. 464 412 vom 16/10. 1935, ausg. 13/5. 1937. D. Priorr. 16. u. 26/10. 1934.) SARRE.

Reckitt & Sons Ltd., England, *Kunstharzpreßmassen*. Man kondensiert Teersäuren mit CH₂O in Ggw. einer alkal. oder sauren Protein dispersion als Kondensationsmittel, scheidet das gebildete Harz ab u. arbeitet es in üblicher Weise unter Zusatz von Füll-, Farbstoffen usw. auf eine Preßmasse auf, die ohne Zusatz von Härtungsmitteln schnell aushärtet. Z. B. gibt man eine Dispersion von 5—50 (Gewichtsteilen) Protein der Sojabohne, der Milch, des Mais oder bes. des Reis in einer geeigneten Menge W. nebst Zusatz von höchstens 2 Alkali, z. B. NaOH, zu 100 Handelskresol u. 70—100 wss. CH₂O-Lsg., erhitzt das Gemisch auf 95—100°, wäscht das Kondensationsprod. mit HCl u. verfäht wie oben angegeben. (F. P. 807 346 vom 15/6. 1936, ausg. 9/1. 1937. E. Prior. 14/6. 1935.) SARRE.

Bakelite Corp., New York, übert. von: **Clarence A. Nash**, North Caldwell, N. J., V. St. A., *Wasserfeste Phenolharzpreßkörper*. Man setzt den üblichen pulverigen Preßmischungen aus härtpbarem Phenolaldehydharz u. faserigem Füllstoff, wie z. B. Holzmehl, bis zu 5 Gewichts-% W., z. B. 3 zu u. verpreßt das Pulver in üblicher Weise wobei man Preßkörper erhält, die gegen W. bedeutend widerstandsfähiger sind als solche, die aus der gleichen Preßmasse ohne W.-Zusatz hergestellt sind. (A. P. 2 067 941 vom 25/3. 1933, ausg. 19/1. 1937.) SARRE.

Bakelite Ltd., London, *Faserhaltige Kunstharzpreßmasse*. Man vermischt fl. Kunstharz mit trockenem Fasermaterial u. vermengt diese M. mit dem Hauptteil der Fasern, die sich in wss. Suspension befinden, worauf die ganze M. in Schichten geformt u. heiß verpreßt wird. — Z. B. kondensiert man 100 (Teile) Kresol, 30 mit CaO behandeltes Kolophonium, 100 CH₂O u. 4 NH₄OH, entwässert das Kondensationsprod. zum größten Teil, vermischt 20 dieses Sirups mit 35 Holzmehl u. setzt die M. einem wss. Brei von 45 α-Celluloseflocken zu, worauf, wie oben angegeben, verfahren wird. Die Schichten fließen gut in der Presse u. ergeben sehr wasserbeständige Preßkörper. (E. P. 461 272 vom 14/8. 1935, ausg. 11/3. 1937. A. Prior. 22/8. 1934.) SARRE.

Bakelite Ltd., London, *Phenolharz enthaltende Faserstoffschichten*. Man kondensiert ein Phenol u. einen Aldehyd in Ggw. einer festen schmelzbaren wasserabweisenden Substanz, z. B. von mit CaO behandeltem Kolophonium, natürlichem oder künstlichem thermoplast. Harz, Pech, Wachs, halogeniertem Paraffin, Naphthalin oder Diphenyl oder einer in W. unlösl. Seife, bis zur vollständigen Bindung des Phenols, mischt das harzartige Kondensationsprod. in wss. Suspension mit einem Brei organ. oder anorgan. Fasern, formt aus der M. in bekannter Weise Schichten, trocknet die Schichten u. verpreßt sie heiß, gegebenenfalls nach Stapelung der Schichten zum Schichtkörper. Die Schichten zeigen guten Fluß in der Presse, u. die Preßkörper sind geruchlos u. gut elektrischisolierend. (E. P. 461 271 vom 14/8. 1935, ausg. 11/3. 1937. A. Prior. 22/8. 1934.) SARRE.

G. B. Dubowski, USSR, *Kunstperlmutter aus Horn*. Geschliffene Gegenstände aus Horn werden zunächst mit A. entfettet, dann in ein Pb-Salzbad, z. B. aus Pb-

Acetat oder -Nitrat, 2—3 Tage eingelegt u. mit verd. HCl behandelt. (Russ. P. 49 230 vom 22/5. 1936, ausg. 31/8. 1936.) RICHTER.

A. L. Eidlin, USSR, *Galalith*. Galalithgegenstände werden zwecks Erhöhung der Elastizität mit gasförmigem NH₃, z. B. bei 40—80°, u. dann mit HCHO-Dämpfen behandelt. (Russ. P. 49 215 vom 23/10. 1935, ausg. 31/8. 1936.) RICHTER.

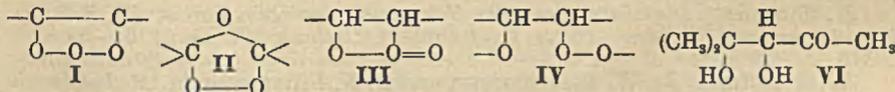
Georges Moreau, Les déformations élastiques et plastiques des réseaux cristallins. Coll. mémorial des sciences physiques fasc. XXXV. Paris: Gauthier Villars. 1937. (68 S.) 18 fr.

XII. Kautschuk. Guttapercha. Balata.

Rudolf Pummerer und Hermann Richtzenhain, *Über verschiedene Kautschuk-ozonide und die Frage der Existenz der Harriesschen Primärozonide*. 18. Mitt. über *Kautschuk*. (17. vgl. C. 1936. II. 708.) Nach HARRIES sollen die bei der Einw. von O₃ auf ungesätt. Verb. entstehenden Ozonide die Formel I besitzen. HARRIES stützt sich dabei vor allem auf zwei Beobachtungen: das Mesityloxydozonid (V) soll beim Erhitzen für sich wieder Mesityloxyd zurückliefern; Fumarsäure soll O₃ locker anlagern u. wieder abspalten. Schon HARRIES wies darauf hin, daß es nicht gelingt, mit den verschiedensten Red.-Mitteln die Ozonide zu den Ausgangskörpern oder zu den 1,2-Glykolen zu reduzieren, wie das nach Formel I zu erwarten wäre. STAUDINGER (Ber. dtsh. chem. Ges. 58 [1925]. 1088) hält für die meisten Ozonide die „Isozonid“-Formel II für gegeben, in der die C-Kette bereits gesprengt ist. Als prim. Einw.-Prodd. nahm STAUDINGER Molozonide (III) an, die sich entweder durch Umlagerung in II oder durch Polymerisation zu höher mol. Gebilden stabilisieren können. Diese sollen schließlich die Gruppen O₂ bzw. O als Ketten- oder Ringglieder (IV) enthalten. Eine Polymerisation der gebildeten monomeren II kommt nicht in Frage, da sie ganz beständig sind, also muß ein anderes Primärprod. polymerisieren. Nun haben PUMMERER u. MATTHÄUS beobachtet, daß bei Einw. von O₃ auf Chlf.-Lsgg. von Kautschuk u. Guttapercha der Br-Verbrauch dieser KW-stoffe nicht nach Maßgabe der O₃-Aufnahme zurückgeht, sondern fast bis zum Ende der Ozonisierung gleich bleibt, wenn auch statt der anfänglichen Br-Addition allmählich immer mehr Substitution auftritt; PUMMERER hat diesen Befund mit der Annahme zu erklären versucht, daß hier vielleicht beständige Molozonide oder Primärozonide der Formel I vorlägen (vgl. *Angew. Chem.* 47 [1934]. 366), die im Gegensatz zu dem als Endprod. entstehenden brombeständigen Isozonid des Kautschuks außerordentlich substituierbar wären. Auf Grund dieser Beobachtungen haben Vff. den ganzen Sachverhalt genauer untersucht u. auch die wenigen Angaben von HARRIES einer Nachprüfung unterzogen. — Nach HARRIES dargestelltes V wurde durch Erhitzen zu spalten versucht. Von 4 Vers. explodierten bzw. verpufften 2 schon bei 17° bzw. 27° u. aus den beiden anderen konnte kein Mesityloxyd, sondern nur die Spaltstücke Aceton (u. Acetonperoxyd), Methylglyoxal, Essigsäure u. Ameisensäure erhalten werden. Red. von V sollte, sofern es der HARRIESschen Formel entspricht, VI liefern, das mit 2,4-Dinitrophenylhydrazin in 17%ig. H₂SO₄ auch in sehr geringen Mengen als n. Dinitrophenylhydrazon gut nachzuweisen ist. Trotzdem ist es nicht gelungen, bei den Red.-Vers., die auch mit möglichst gelinde wirkenden Mitteln wie Hydrochinon, Hydrazobenzol, Al-Amalgam, Zn-Staub + AgNO₃ u. Hydrochinon in der Kälte vorgenommen wurden, die Entstehung von VI nachzuweisen. Bei der Ozonisation der *Fumarsäure* wurde kein Ozonid erhalten. Der Grund dafür ist die außerordentliche Rk.-Trägheit der Fumarsäure gegenüber O₃. Vff. halten demnach die von HARRIES aus dem Ozonid „wiedergewonnene“ Fumarsäure für unangegriffene Säure. Der *Diäthylester der Fumarsäure* lieferte dagegen in CCl₄ ein bei 42—43° schmelzendes Ozonid. Eine Rückbildg. des Esters beim Aufbewahren des Ozonids tritt nicht ein, dagegen entsteht sowohl hierbei wie bei der W.-Spaltung der zu erwartende Glyoxylsäureester. Auch die sofortige Red. des bei —55° in Essigester hergestellten Ozonids mit Al-Amalgam ergab keinerlei Anzeichen für das Vorliegen eines Molozonids, das Weinsäureester liefern müßte, während auch hier Glyoxylsäureester gefunden wurde. Ferner haben Vff. die Ozonisation von *Dihydrodicyclopentadien* (vgl. STAUDINGER, l. c.) untersucht, um vielleicht hier ein Molozonid zu fassen u. die Red. zum Glykol durchzuführen. Bei —75° in Essigester hergestelltes Ozonid wurde sofort mit H₂ in Ggw. von Pt-Kieselgelkatalysator behandelt, doch erfolgte weder bei 0° noch bei 20° eine wesentliche H₂-Aufnahme, was bei einem Molozonid kaum verständlich wäre. Das Ozonid setzt auch nur langsam aus HJ Jod in Freiheit u. verhält sich anders als

das von STAUDINGER beschriebene. Aus der Bzl.-Lsg. mit PAc. gefällt, stellt es ein weißes Pulver vom F. 60—62° dar, das in Ä. sehr leicht lösl. ist. Behandlung mit Zn-Staub u. Eisessig lieferte in n. Rk. 3,6-Endomethylenhexahydrohomophthalaldehyd. — Wie bereits oben erwähnt, wurde von PUMMERER u. MATTHÄUS gefunden, daß beim Einleiten von O₃ in eine Chlf.-Lsg. von Kautschuk der Br-Verbrauch der Kautschuk-lsg. fast bis zum Ende der Ozonisierung derselbe bleibt, trotzdem alles O₃ von der Chlf.-Lsg. aufgenommen wird. Erst kurz vor dem Ende der O₃-Einw. tritt unverbrauchtes O₃ auf; diesen Punkt nennen Vff. den „krit. Punkt“, weil etwa von diesem Augenblick an plötzlich im Lauf weniger Min. der Br-Verbrauch der Lsg. auf Null fällt. Das abnorme Verh. des partiell ozonisierten Kautschuks bei der Br-Titration wurde bisher nur noch bei der Guttapercha angetroffen. Die HBr-Entw. bei der Titration nahm mit der Dauer der Ozoneinw. etwas zu. Normalerweise sollte eine allmähliche Abnahme des Br-Verbrauchs der ozonisierten Lsg. nach Maßgabe der Ozonaufnahme eintreten. Eine derartige n. Kurve wurde bei der Br-Titration von 2-Methyl-2-buten, 3-Äthyl-2-penten, Cyclohexen u. Mesityloxyd während der Ozonisation erhalten. Es scheint demnach, daß die Häufung von Ozonidgruppen für derartige Erscheinungen maßgebend ist, wie sie beim Kautschuk u. der Guttapercha gefunden wurden. Doch verhält sich auch β -Jonon bei der Titration ganz n. wie Mesityloxyd. Synthet. monomeres Butylenozonid (vgl. RIECHE u. MEISTER, C. 1932. II. 3076) ist in CCl₄ gegen Spuren von Br viele Stdn. beständig. Die Konstanz des Br-Verbrauchs während der Ozonisierung beruht nicht etwa darauf, daß labil angelagertes O₃ durch Br wieder von der Doppelbindung verdrängt wird, vielmehr ist die Konstanz der Br-Addition nur eine scheinbare, denn je länger O₃ eingeleitet wird, um so mehr Br wird durch Substitution verbraucht. Nur die Summe des Br-Verbrauchs aus Addition + Substitution bleibt zufällig konstant. Es besteht also die Tatsache, daß am krit. Punkt ein durch Br sehr leicht substituierbares Kautschukozonid vorliegt, daß dann im Verlauf einiger Min. brombeständig wird. Das entstehende Substitutionsprod. konnte durch Red. mit schwefliger Säure herausgeholt werden; es ist die β -Bromlävulinsäure. Neben ihr treten noch geringe Mengen von β,δ -Dibromlävulinsäure auf. Die Bromierung erfaßt also die am Ozonidring stehende CH₃-Gruppe u. deren gem-ständige CH₂-Gruppe, nicht aber etwa die CH-Gruppe der Doppelbindung. Kautschuk läßt sich besser als mit Br mit Pyridindibromidbromhydrat titrieren; auch hier bleibt der Bromverbrauch trotz Einleitens von O₃ zunächst konstant, sinkt dann aber allmählich, schon vor dem krit. Punkt, gegen Null ab. Kautschukoxyd, aus Kautschuk u. Benzopersäure hergestellt, ist gegen Br beständig u. Mischungen von Kautschuk u. Kautschukoxyd reagieren in Chlf. mit Br n. weiter, bis die Doppelbindungen verbraucht sind. Das gegen Br unbeständige u. das beständige Kautschukozonid wurden durch Konzentrieren des Chlf. im Vakuum u. anschließendes Fällen mit PAc. isoliert u. zeigten die n. Zus. (C₅H₈ · O₃)_n. Der Br-Verbrauch des „Primärozonids“ kann bis 91% der Menge betragen, die der zugrundeliegende Kautschuk verbrauchen würde. Das „fertige“ Ozonid ist nach wie vor brombeständig. Die physikal. u. sonstigen chem. Eig. sind bei beiden Präpp. kaum zu unterscheiden; die Beständigkeit des „Primärozonids“ ist verdächtig groß u. verträgt auch wiederholtes Umfällen. In Lsg. ist das „Primärozonid“ sogar beständiger, da die im krit. Punkt abgenommene Chlf.-Lsg. beim 14-tägigen Stehen im Eisschrank unverändert bleibt, während die „fertige“ Lsg. Lävulinsäureperoxyd abscheidet. Bei der vorsichtigen Red. mit Al-Amalgam oder Zn-Staub lieferte das „Primärozonid“ nur die n. Spaltstücke. Dadurch ist erneut die Existenz von Primärozoniden der Formel I widerlegt. Ferner fanden Vff., daß Benzopersäure u. in weit schwächerem Maße Hydroperoxyd eine ähnliche Wrkg. auf das „krit.“ Ozonid ausüben wie die letzten Min. der Ozonbehandlung, nicht aber Benzoperoxyd u. die Halogene. Beide Ozonide entsprechen nach Mol.-Gew.-Bestimmungen in Bromoform der Formel (C₅H₈O₃)₅. Die Frage, wie Benzopersäure einwirkt, um die Br-Empfindlichkeit des Primärozonids aufzuheben, haben Vff. durch Modellverss. geklärt. Auch andere Br-Substitutionen, wie die des Acetons oder des Acetessigesters, lassen sich durch Benzopersäure hemmen; beim Aceton genügen schon verhältnismäßig geringe Mengen, um die Substitution durch Br stark zu verzögern, beim Acetessigester sind größere Mengen nötig. In beiden Fällen sind aber die Mengen von ähnlicher Größenordnung wie die des entfärbenden Broms. Es ist nun nicht nötig anzunehmen, daß sich Benzopersäure mit dem bromlabilen Kautschukozonid chem. umsetzt, daß sie oxydierend darauf wirkt, sondern sie unterdrückt möglicherweise einfach die Br-Substitution wie bei Aceton. Bei dem Stabilwerden des Ozonids durch die letzten Ozonanteile ist zu

bedenken, daß ein Aldehydketonperoxyd (als welches das Ozonid formuliert werden kann) schon durch O₂ in eine Persäure verwandelt werden kann. Bei Ggw. von O₃ geht die Aldehydoxydation zu Persäure nach FISCHER (C. 1931. I. 3225) sehr leicht vor sich, ohne daß dabei etwa alles O₃ verbraucht wird; der mol. O₂ wird dabei irgendwie aktiviert. Die geringen O₃-Mengen der letzten Min. reichen also völlig aus, um soviel Kautschukoxydperensäure zu erzeugen, daß diese die Br-Substitution genügend hemmen kann. Durch das stabil gewordene Kautschukozonid kann auch die Bromierung des Acetons gehemmt werden. Die Wrkg. der Benzopersäure besteht nun entweder darin, daß sie den positiven Katalysator der Br-Substitution, den HBr, beseitigt (Aceton entfärbt in Ggw. von HBr Brom sofort, andernfalls langsamer; Benzopersäure setzt sich im indifferenten Medium mit HBr sofort unter Br-Abscheidung um), oder daß sie möglicherweise eine Kettenrk. zum Abreißen bringt, bei der neben Br-Atomen freie Radikale mit 3-wertigem C als Kettenträger auftreten. — Ein bisher unbekanntes, schwer lösl. Kautschukozonid wurde in CCl₄ erhalten. Während bei der Ozonisation in Chlf. das Kautschukozonid in Lsg. bleibt, fällt es in CCl₄ sehr bald aus. Dieser Befund widerspricht der Angabe von HARRIES, die gerade zur Unterscheidung des Kautschuks von den Kautschukharzen seine Nichtfällbarkeit durch O₃ in CCl₄ vorschlägt. Reaktionskinet. interessant ist, daß z. B. beim Einleiten von nur 60% der berechneten Menge O₃ in eine CCl₄-Lsg. von Solkautschuk bereits ein Ozonid der n. Zus. (C₅H₈O₃)_n ausfällt, u. zwar in einer Ausbeute von 67% bezogen auf eingeleitetes O₃. Gleichzeitig lassen sich aus der Lsg. noch 15% fast unveränderten Kautschuks von nur 3% O₂-Geh. isolieren, der möglicherweise auch auf Ozonidgeh. beruht. Die Eigg. des neuen Ozonids machen es wahrscheinlich, daß hier ein höher mol. Ozonid vorliegt. Das neue Ozonid besitzt nur eine geringe Rk.-Fähigkeit gegenüber HJ u. Br. Mol.-Gew.-Bestimmungen in Bromoform ergaben Werte, die der Formel (C₅H₈O₃)₅ entsprechen. Offenbar baut das Bromoform als ein Lösungsm. von starkem Dipolcharakter das schwer lösl. Ozonid während der kryoskop. Mol.-Gew.-Best. ebenso ab, wie es das Chlf. schon während der Ozonisierung tut. — Die von Vff. erhaltenen Vers.-Ergebnisse haben also keine Anhaltspunkte für die Existenz von Primärozoniden im HARRIESschen Sinne ergeben, so daß es unnötig ist, in der Nomenklatur zwischen Ozoniden u. Isozoniden zu unterscheiden. Die isolierbaren Ozonide enthalten eben nicht das Ringsyst. I, sondern II. Die Entstehung der in vielen Fällen nachgewiesenen polymeren Ozonide kann nach wie vor noch am besten durch die STAUDINGERSche Annahme der prim. Bldg. von „Molozoniden“, die aber eine ganz unbeständige Durchgangsstufe sein müssen, erklärt werden.



2,4-Dinitrophenylhydrazon des Dioxydihydromesityloxyds, C₁₂H₁₆O₆N₄, aus 40% ig. A. orangegelbe Nadeln, F. 164—166° (Zers.). — 3,6-Endomethylenhexahydrohomophthalidialdehyd, C₁₀H₁₄O₂, aus dem Ozonid des Dihydrodicyclopentadiens beim Erwärmen mit Zn-Staub u. Eisessig, Kp._{0,3} 112°; Bis-2,4-dinitrophenylhydrazon, C₂₂H₂₂O₈N₈, aus Toluol orangefarbene Nadeln, F. 212° (Zers.). Beim Vers. zur Darst. eines Semicarbazons wurde eine weiße Verb. vom F. 189° (aus A.) erhalten, die wahrscheinlich das Disemicarbazon darstellt. — Zur Identifizierung von β-Bromlävulinensäure wurde diese durch Erwärmen mit Na-Acetat in Eisessig in β-Acetylacrylsäure übergeführt, die als 2,4-Dinitrophenylhydrazon (C₁₁H₁₀O₆N₄, aus Eisessig orange Stäbchen, F. 257°, Zers.) gut nachgewiesen werden konnte. — Bzgl. weiterer experimenteller Einzelheiten muß auf das Original verwiesen werden. (Liebigs Ann. Chem. 529. 33—67. 19/4. 1937. Erlangen, Univ., u. Frankfurt, Univ.) CORTE.

Ira Williams, Quellung und Lösung von Kautschuk in verschiedenen Lösungsmitteln. Die relative Viscositätszunahme bei Lsg. von Kautschuk in verschied. Lösungsmitteln steht in keiner Beziehung zu der Viscosität des betreffenden Lösungsm., sondern ist dem Kautschukquellvermögen des Lösungsm. proportional. Wenn man aus einem Kautschuksol das Lösungsm. entfernt u. durch ein anderes ersetzt, ändert sich auch die Viscosität entsprechend den charakterist. Eigg. des neuen Lösungsmittels. Dies weist auf einen Gleichgewichtszustand zwischen Kautschuk u. Lösungsm. hin. Es erscheint wahrscheinlicher, daß die Viscositätszunahme selbst infolge Quellung der Micellen erfolgt, als infolge der Anwesenheit starrer Fadenmoleküle. (Ind. Engng. Chem.

29. 172—74. Febr. 1937. Wilmington, Del., E. I. DU PONT DE NEMOURS & Co., Inc.) RIEBL.

J. Behre, *Über Verteiler und Weichmacher*. Mitt. umfangreicher Vers.-Ergebnisse. (Kautschuk 13. 49—60. April 1937.) RIEBL.

M. W. Harman, *Charakteristische Vulkanisationseigenschaften von Mercapto-benzothiazolderivaten*. Mitt. der Resultate von systemat. Vulkanisationsverss. mit 45 Kondensationsderiv. von Mercapto-benzothiazol, bes. bzgl. ihrer vulkanisationsbeschleunigenden Wrkg. u. Neigung zur Vorvulkanisation (Scorching). 27 Deriv. zeigten bei Aktivierung eine gleich starke oder sogar stärkere Beschleunigung als Mercapto-benzothiazol, 8 davon mit nur geringer oder ganz ohne Neigung zum Scorchen. Die Gruppen CO—, —NH—, —NO₂—, —OH, —S—, —Cl scheinen Aktivierung zu befördern, dagegen heben solche Gruppen, wie —CH₂·CO·NH—, —CH₂·CO·O—, C₆H₅·CH₂—, C₁₀H₇·CH₂—, u. aliph. KW-stoffketten im Substituenten die beschleunigende Wrkg. auf. Der Einfl. der Gruppen hängt jedoch nicht nur von ihrer Stellung, sondern auch von den anderen anwesenden Gruppen ab. (Ind. Engng. Chem. 29. 205—07. Febr. 1937. Nitro, W. Va., Monsanto Chemical Co.) RIEBL.

G. Gallie, *Goldschmidt-Schwefel*. Bericht über vergleichende Unterss. des von der Firma T. GOLDSCHMIDT in Essen nach einem patentierten Verf. (E. P. 220597) hergestellten, bes. feinverteilten S-Sublimats mit einer Anzahl anderer in der Gummiwarenindustrie gebräuchlicher S-Sorten. Ausgenommen einige seltene Spezialfälle wurden überwiegende Vorteile des Goldschmidtschwefels nicht festgestellt. (J. Res. Ass. Brit. Rubber Manufacturers 5. 77—80. 1936.) RIEBL.

H. A. Curran und T. R. Dawson, *„Kolloidales“ Zinkoxyd*. Vergleichende Unterss. von 2 Proben sogenannten „kolloidalen“ Zinkoxyds mit einem gewöhnlichen Zinkoxyd guter Qualität in Gummimischungen ergaben keinerlei prakt. Vorteile der erstgenannten Sorte. (J. Res. Ass. Brit. Rubber Manufacturers 5. 117—20. 1936.) RIEBL.

Henry F. Palmer, *Regenerierter Gummi*. Kurze Beschreibung der verschied. Regenerierverf., der Eigg. der Regenerate, ihrer Prüfung u. Verwendungsmöglichkeit. (Canad. Chem. Metallurgy 21. 69—71. März 1937.) RIEBL.

G. Aronss, *Über das Abdestillieren des Lösungsmittels bei der Gummiregenerierung nach der Lösungsmethode*. (Caoutchouc and Rubber [russ.: Kautschuk i Resina] 10. Nr. 1. 37—48. 1/1. 1937.) SCHÖNFELD.

Heinrich Kassner, *Über den synthetischen Kautschuk*. (Gummi- u. Asbest-Ztg. 36. Nr. 6. 1—3. Nr. 7. 1—3. 10/4. 1937.) RIEBL.

N. Shuralew, *Die Ausnutzung der Gase nach dem Skrubber in SK-Fabriken*. (Caoutchouc and Rubber [russ.: Kautschuk i Resina] 10. Nr. 1. 57—59. 1/1. 1937.) SCHÖNFELD.

W. S. Batalin, Je. W. Ssekretarewa und N. N. Filippowskaja, *Methylglycerin aus Crotonylalkohol der Butylfraktion von SK*. Durch Einw. einer wss. 2⁰/₁₀ig. Lsg. von HOCl auf die bei der Divinylsynth. nach LEBEDEV anfallende Butylfraktion, welche bis zu 20% Crotonylalkohol enthält, werden 95% des letzteren gebunden; bei weiterer Einw. von HOCl bildet sich der Aldehyd. Das gebildete Methylglycerinchlorhydrin ist zu 75% in der wss., zu 25% in der alkoh. Schicht gelöst u. geht durch Verseifung mit n. Lauge bei 90—95° in Methylglycerin (Butantriol-1,2,3) über. (Caoutchouc and Rubber [russ.: Kautschuk i Resina] 1937. Nr. 2. 28—35.) SCHÖNFELD.

D. E. Fowler, *Die Untersuchung von Latex und Latexmischungen*. II. *Chemische Untersuchungsmethoden*. (Vgl. GIBBONS, GERKE u. TINGEY, C. 1934. I. 304.) Mitt. von Unters.-Methoden zur Best. der Gesamttrockensubstanz, des Ammoniakgeh., von gebundenem Alkali, Hexamethylentetramin, Geh. an wasserlös. Bestandteilen, Acetonextrakt, freier, gebundener u. Totalschwefel, Cu, Mn, Stärke, des Nd. u. Kautschukkoagulums. (Ind. Engng. Chem., Analyt. Edit. 9. 63—66. 15/2. 1937. Naugatuck, Conn.) RIEBL.

C. F. Flint und W. J. S. Naunton, *Die physikalische Prüfung von Latexhäutchen*. Das Latexhäutchen wird zwischen zwei Ringen eingespannt u. dann mittels Fl.-Druck so lange gedehnt, bis es platzt. Die Theorie u. prakt. Verwendbarkeit bzw. Zuverlässigkeit dieser Prüfmeth. wird an Hand umfangreicher Unterss. eingehend behandelt. (Trans. Instn. Rubber Ind. 12. 367—406. Febr. 1937.) RIEBL.

David Craig, *Die Bestimmung von Diarylaminen in Gummimischungen*. Zur quantitativen Best. von gewissen typ. Alterungsschutzmitteln der Diarylaminform wie Diphenylamin, Phenyl-β-naphthylamin, N,N'-Diphenylendiamin in vulkanisiertem

Gummi wird eine Analysenmeth. vorgeschlagen, die grundsätzlich in der Trennung u. Isolierung der Diarylamine vom Gummi mittels W.-Dampfdest. besteht, nachdem vorher der Schwefel u. a. alkalilösl. Bestandteile durch Behandlung mit heißer verd. Natronlauge entfernt wurden. Im getrockneten u. in einem organ. Lösungsm. aufgenommenen Destillat werden durch Einleiten von HCl die Hydrochloride der Diarylamine niedergeschlagen, mittels sd. Bzl.-W.-Gemisch hydrolysiert, getrocknet u. gewogen. Die prakt. Anwendbarkeit u. Zuverlässigkeit der vorgeschlagenen Meth. wird an Hand mehrerer Vers.-Ergebnisse erörtert. (Ind. Engng. Chem., Analyt. Edit. 9. 56—59. 15/2. 1937.)
RIEBL.

Western Electric Co., Inc., New York, übert. von: **Archie Reed Kemp**, Westwood, N. J., V. St. A., *Reinigen von Rohkautschuk* zur Verbesserung seiner Isolier-eigg. durch Behandlung mit einer mindestens 15%ig. NH₃-Lsg. bei 110—200° unter Druck u. Auswaschen. (Can. P. 359 337 vom 3/8. 1935, ausg. 21/7. 1936.) PANKOW.

Imperial Chemical Industries Ltd., London, *Vulkanisationsbeschleuniger*, bestehend aus den Umsetzungsprod. von arom. Säurechloriden mit Arylenthiazolen, evtl. zusammen mit anderen Beschleunigern wie Diphenylguanidin. — *Benzoyl-2-mercaptobenzothiazol*, F. 128°. — *Benzoylmercapto- α -naphthothiazol*, F. 136°, das β -Deriv. F. 136°. — *o-Nitro-p-toluylycercaptobenzothiazol*, F. 236—237°. — *Phthaloylmercaptobenzothiazol*, F. 144°. — *Chlorbenzoylmercaptobenzothiazol*, F. 90—91°. (It. P. 297 863 vom 15/4. 1931. E. Prior. 15/4. 1930.)
PANKOW.

Dominion Rubber Co. Ltd., Montreal, Quebec, Canada, übert. von: **Clyde Coleman**, Passaic, N. J., V. St. A., *Vulkanisationsbeschleuniger*, bestehend aus N-Nitrosoarylaminomethylarylethiazylsulfid wie N-Nitrosophenylaminomethylarylethiazylsulfid. (Can. P. 358 523 vom 27/6. 1935, ausg. 16/6. 1936. A. Prior. 14/7. 1934.) PANK.

Dominion Rubber Co. Ltd., Montreal, Canada, übert. von: **Ludwig Meuser**, Naugatuck, Conn., V. St. A., *Vulkanisationsbeschleuniger*, bestehend aus *Furoylarylethiazylsulfid*, evtl. zusammen mit einem Amin. (Can. P. 358 524 vom 27/6. 1935, ausg. 16/6. 1936. A. Prior. 14/7. 1934.)
PANKOW.

Dominion Rubber Co. Ltd., Montreal, Can., übert. von: **Louis Harold Howland**, Nutley, N. J., V. St. A., *Alterungsschutzmittel für Kautschuk*, bestehend aus dem durch Einw. von Alkalimetall oberhalb seines F. auf ein Keton-Amin-Rk.-Prod. (Aceton-Diphenylamin) u. Entfernen des freien u. gebundenen Alkalimetalls erhaltenen Rk.-Produkt. (Can. P. 359 070 vom 11/7. 1935, ausg. 14/7. 1936. A. Prior. 23/1. 1935.)
PANKOW.

I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges., Frankfurt a. M., übert. von: **Paul Stocklin**, Opladen, und **Erich Konrad**, Leverkusen, I. G.-Werk, *Synthetische Kautschukmischung*. Man mischt ein Mischpolymerisat aus Butadien oder Isopren u. Acrylnitril oder Methacrylnitril mit 10—70% eines Kondensationsprod. aus einem wasserlösl. Sulfid u. einer aliphat. Polyhalogenverb., wie β,β' -Dichlordiäthyläther oder Glycerindichlorhydrin. (Can. P. 360 042 vom 26/12. 1934, ausg. 25/8. 1936. D. Prior. 30/12. 1933.)
PANKOW.

Camille Dreyfus, New York, übert. von: **Henry Jenett** (früherer Name **Henry Jacobsen**), Cumberland, Maryland, V. St. A., *Thermoplastische Masse. Kautschuk* u. ein Cellulosederiv. werden in einer nicht lösenden Fl. (W.) bis zur koll. Verteilung gemahlen, worauf man das W. entfernt u. die M. heiß preßt. (Can. P. 358 833 vom 14/5. 1934, ausg. 30/6. 1936. A. Prior. 18/5. 1933.)
PANKOW.

XIV. Zucker. Kohlenhydrate. Stärke.

Jifi Vondrák und **Miloš Kmínek**, *Zusammensetzung der Rüben und der Säfte der Kampagne 1935/36.* (Vgl. C. 1936. II. 2624.) (Z. Zuckerind. čechoslov. Republ. 61 (18). 153—60. 15/1. 1937.)
A. WOLF.

Edmund O. von Lippmann, *Fortschritte der Rübenzuckerindustrie. Literaturzusammenstellung über solche auf landwirtschaftlichem, techn. u. chem. Gebiet.* (Cbl. Zuckerind. 45. 56—58. 16/1. 1937.)
A. WOLF.

Carlo Vesely, *Die Verwertung der Nebenprodukte und das Werk Carl Steffens.* Geschichtliche Entw. der STEFFENSchen Verff. zur Verarbeitung der Zuckerfabrikationsnebenprodukte. (Ind. saccharif. ital. 30. 166—69. April 1937.) GRIMME:

R. Bries und **V. Schulmann**, *Einfluß von Phosphaten auf die Kesselsteinbildung in den Verdampfern in Zuckerfabriken.* Zur Vermeidung der Steinbildg. beim Verdampfen

von Zuckersäften ist ein Zusatz von Na_3PO_4 sehr günstig. Auch die Farbe des Dick-saftes wird dadurch sehr günstig beeinflußt. Auf 60 hl Dünnsaft sind 120 kg Na_3PO_4 zuzusetzen. (Chem. Obzor 12. 62—66. 30/4. 1937.) SCHÖNFELD.

Josef Hamous, *Beitrag zur Betriebskontrolle auf den Schlammpressen.* (Z. Zucker-ind. čechoslov. Republ. 61 (18). 263—64. 16/4. 1937.) A. WOLF.

G. Mezzadrolì und **L. Sgarzi**, *Über die Anzahl der Mikroorganismen in der Diffusion. Wichtigkeit der Temperatur.* Vff. untersuchen Saftproben, die während der verschied. Stadien der Diffusion entnommen wurden, nach üblichen bakteriolog. Methoden u. finden, daß die Zahl der Mikroorganismen u. ihre Typen sich von Diffuseur zu Diffuseur ändert. Unter den Faktoren, die die Entw. derselben beeinflussen, spielt die Temp. eine sehr wesentliche Rolle. (Ind. saccarif. ital. 29. 372—75. 1936.) A. WOLF.

G. Mezzadrolì und **L. Sgarzi**, *Die Veränderung der Mikrobenarten in der Diffusions-batterie im Verhältnis zur Temperatur.* (Vgl. vorst. Ref.) Weitere Unters. in dieser Richtung, speziell über die Art der in den einzelnen Diffuseuren auftretenden Mikroben. (Ind. saccarif. ital. 29. 376—77. 1936.) A. WOLF.

H. Claassen, *Die Saftreinigung mit geringen Mengen Kalk.* Vf. beschreibt einen früher angestellten Großvers. (D. R. P. 307575), durch Ausfällung von Nichtzucker-stoffen mit wenig CaO (0,31%, bezogen auf Rohsaft) bei 85° einen an Zucker, Eiweiß-stoffen u. P_2O_5 reichen Schlamm für Futter- u. Düngezwecke zu erhalten. Aus der Zus. des hierbei ausgefallten glatt filtrierbaren Schlammes, die näher angegeben wird, ist zu ersehen, daß in Übereinstimmung mit den Verss. SPENGLERS (C. 1932. I. 2248) u. STANEKS (C. 1922. IV. 56) die Reinigung des Saftes durch geringe CaO-Mengen derjenigen mit 2% CaO fast gleichwertig ist. Es bleibt als Hauptnachteil die dunkle Farbe des Dünnsaftes, die durch weitere Reinigungsmaßnahmen verbessert werden müßte. Die Rentabilitätsfrage der Arbeitsweise mit großen u. geringen CaO-Mengen wird diskutiert. (Cbl. Zuckerind. 45. 98—99. 30/1. 1937.) A. WOLF.

O. Spengler, **F. Tödt** und **St. Böttger**, *Über die Pufferung verschiedener Zucker-fabrikprodukte.* Von Rohsaft, I. Saturationssaft, Dicksaft, Rohzucker u. Melassen verschied. Herkunft wurden die pH- u. Leitfähigkeitsänderungen gemessen, die beim Zusatz abgestufter Säure- u. Alkalimengen auftreten. Die Verss. wurden mit unreifem, normalem u. überreifem Rübenmaterial angestellt. Aus den erhaltenen Zahlen können Schlüsse über die Pufferung in den verschied. Prodd., die in erster Linie durch den Geh. an Salzen schwacher Säuren oder Basen bedingt ist, gezogen werden. So läßt sich die Änderung der chem. Zus. durch die Scheidung u. Saturation sowie durch die Verdampfung feststellen. Bemerkenswert ist der hohe Geh. an schwachen Säuren im I. Saturationssaft von unreifen Rüben. (Z. Wirtschaftsgruppe Zuckerind. 86. 826—40. Nov. 1936.) A. WOLF.

J. A. Platte u. **G. H. de Vries**, *Eine neue Methode der kontinuierlichen Krystallisation in Zuckerfabriken und eine diesem Zwecke dienende Apparatur.* Fußend auf den Arbeiten der Vff. über das Krystallwachstum in reinen Zuckerlsgg. (vgl. F. P. 792 575; C. 1936. II. 200) wurde ein Krystallisationsverf. ausgearbeitet, bestehend aus 3 Phasen: der n. eingedickte Dicksaft wird auf 84° Brix weiter konz.; in der zweiten Periode wird dieser Saft so gekühlt, daß die pro Vol.-Einheit erforderliche Zahl von kleinen Krystallen entsteht; in der dritten Periode werden die Kryställchen unter bestimmten Bedingungen der Übersättigung dem Wachstum unterworfen. (Gaz. Cukrownicza 80 (44). 239—49. 20/3. 1937.) SCHÖNFELD.

W. L. McCleery, *Melasseuntersuchungen und die Behandlung von Nachprodukt-füllmassen.* (Vgl. C. 1936. I. 1736.) Vf. erörtert das Erhitzen von Nachprod.-Füllmasse vor dem Zentrifugieren bei annähernden Sättigungstemperaturen. (Rep. Ass. Hawaiian Sugar Technologists 14. 25—39. 1935.) A. WOLF.

B. A. Bourne, *Spezielle Chemikalien und das Reifen des Zuckerrohres auf un-bearbeiteten Torfböden.* Bei Feldverss. in dem Sumpfsteppeengebiet von Florida wurde gefunden, daß eine Anwendung von Zinksulfat (28% ZnO) in Mengen von 50 Pfund per acre eine bessere Wrkg. auf den Zuckergeh. u. die Reife des Rohres hatte als Blei-verb. oder Schwefel. (Facts about Sugar 32. 21—22. Jan. 1937.) A. WOLF.

J. G. Davies, **S. Duncan** und **R. D. E. Yearwood**, *Rohrsaftklärung durch frak-tionierte Kalkung und doppeltes Erhitzen.* Das verschiedentlich zu beobachtende schlechte Absetzen des Rohrsaftes bei der Klärung ist wahrscheinlich auf die Verschiedenartigkeit der im Saft enthaltenen Koll. zurückzuführen. Von den zur Behebung dieser Schwierig-keiten von Vff. angestellten Verss. erwies sich folgender am vorteilhaftesten: Der kalte Saft wird auf pH = 6,4 gekalkt u. hierauf gekocht. Dann wird er weiter mit Kalk auf

$p_H = 7,6$ gebracht u. nach abermaligem Kochen absetzen gelassen. Diese Meth. der fraktionierten Kalkung u. doppelten Erhitzens ist anderen Reinigungsprozessen dadurch überlegen, daß die danach behandelten Säfte sich leicht absetzen, ihre Reinheit verbessert, der Kalkverbrauch vermindert u. das Nd.-Vol. kleiner wird. (Int. Sugar-J. 38. 298—300. 1936.) A. WOLF.

K. Šandera und **A. Mirčev**, *Die Affinierbarkeit und die Klassifizierung der Rohzuckerkrystalle nach der Korngröße*. 150 g Rohzucker werden mit 250—300 ccm 75%_{ig}. mit Rohzucker gesätt. A. eingemaischt u. in der COLATZ-Zentrifuge, zuletzt unter Abwaschen mit 50 ccm 96%_{ig}. mit Raffinade gesätt. A., ausgeschleudert. Die so erhaltene Affinade ist locker u. durch ein unbeschädigtes Korn ausgezeichnet. Sie wird mit Hilfe eines Siebsatzes in 4 Fraktionen geteilt. Die Meth. liefert hinsichtlich der Ausbeute u. Klassifizierung nach der Korngröße gut reproduzierbare Werte. In Tabellen u. graph. Schaubildern werden von 12 Rohzuckern die Ergebnisse der Affinierbarkeitsbest. nach der konduktometr. Meth., der alkoh. Affinadeausbeute, die Klassifizierung des Kornes nach den 4 Größen u. die Analyse der alkoh. Affinade (konduktometr. Asche, Farbe der Normallsg. u. die Farbtype nach den Berliner Typen) angeführt. Aus der Gegenüberstellung ist zu ersehen, wie verschied. Methoden ein u. denselben Zucker verschied. werten können. (Z. Zuckerind. öchoslov. Republ. 61 (18). 217—22. 12/3. 1937.) A. WOLF.

Hoke S. Miller, *Einfluß der Zeit auf die jodometrische Methode zur Zuckeranalyse*. Verss. zeigten, daß die Oxydation von Lactosemonohydrat durch eine alkal. Jodlsg. langsamer als die von Glucose verläuft. Ein Gemisch gleicher Mengen Glucose u. Lactose ist schwerer zu oxydieren als jeder Bestandteil für sich; ein Gemisch dieser Zucker in Ggw. von Saccharose lieferte völlige Oxydation in 5 Min., Überoxydation in 15 Minuten. (Ind. Engng. Chem., Analyt. Edit. 9. 37—38. 15/1. 1937. New York, Columbia Univ.) GROSZFELD.

G. Raffetto, *Die jodometrische Kupferbestimmung mit Hilfe von Kaliumjodid und Rhodankalium*. Die nach BRUHNS (C. 1930. II. 323) ausgeführte Meth. ergibt immer etwas niedrigere Werte als die allein mit einem KJ-Überschuß arbeitende Meth. von HAËN u. LOW. Vf. untersuchte die Faktoren, die die Cu-Titration mit KJ u. KCNS beeinflussen, u. teilt folgende Vorschrift zur Cu-bzw. Invertzuckerbest. mit: 20 ccm FEHLING-Lsg. u. 20 ccm der Zuckerlsg. werden 2 Min. gekocht. Dann unterbricht man das Kochen durch Zugabe von 50 ccm W. u. kühlt auf 15° ab. Nun fügt man 2,5 ccm der KJ-KCNS-Lsg. (10 g KJ u. 65 g KCNS zu 250 ccm W.) u. darauf 25 ccm verd. H₂SO₄ (150 ccm konz. H₂SO₄ zu 1000 ccm W.) hinzu. Die Temp. steigt um ca. 3°, u. nach 15—30 Sek. beginnt sich die Fl. zu trüben. Jetzt titriert man mit 0,1387-n. Natriumthiosulfatlsg., die man wegen der beschleunigten Rk. in schnellem Strahl zufließen läßt. (Ind. saccharif. ital. 29. 386—88. 1936.) A. WOLF.

Brunol Brukner und **Fritz Wenz**, *Die Bariumchloridmethode als Mittel zur Bestimmung des Endpunktes der II. Saturation*. Die von SPENGLER u. BÖTTGER (C. 1933. I. 2618) gefundene Pufferung in Dünnsäften ist nur vorgetäuscht u. beruht darauf, daß das chem. Gleichgewicht in der Titrationslsg. noch nicht erreicht u. die Lsg. an BaCO₃ übersätt. war. Diese Übersättigung kann durch 2 Min. langes Rühren der heißen Lsg. mit einem Elektrorührer aufgehoben werden, wodurch der Säureverbrauch sinkt. An Hand von Tabellen wird die gute Übereinstimmung der modifizierten BaCl₂-Meth. mit der Methylrot- u. der Standardmeth. gezeigt. (Dtsch. Zuckerind. 62. 123—24. 30/1. 1937.) A. WOLF.

O. Spengler und **St. Böttger**, *Die Bariumchloridmethode als Mittel zur Bestimmung des Endpunktes der II. Saturation*. Entgegnung auf BRUKNER u. WENZ (vgl. vorst. Ref.). Vf. weisen an Hand von Literaturangaben erneut auf die Existenz von alkal. reagierenden puffernden Salzen (außer Alkalicarbonat) in Zuckerfabrikssäften hin. (Dtsch. Zuckerind. 62. 263. 20/3. 1937.) A. WOLF.

Brukner, *Die Bariumchloridmethode als Mittel zur Bestimmung des Endpunktes der II. Saturation*. Vf. vertritt weiterhin im Gegensatz zu SPENGLER (vgl. vorst. Ref.) den Standpunkt, daß der Mehrverbrauch an Säure beim Titrieren ohne vorheriges kräftiges Rühren nicht auf die Pufferung des Saftes, sondern auf noch in Lsg. befindliches BaCO₃ zurückzuführen ist. Andernfalls bliebe zu erklären, warum die puffernde Substanz nach dem Rühren nicht mehr nachgewiesen werden kann. (Dtsch. Zuckerind. 62. 284. 25/3. 1937.) A. WOLF.

O. Spengler und **St. Böttger**, *Schlußbetrachtung zu der Bariumchloridmethode nach Brukner*. Die BaCl₂-Meth. ist ohne u. erst recht mit vorgenommener Verbesserung

umständlich u. muß außerdem naturgemäß zu schwankenden Ergebnissen führen. Die Pufferungsalkalität ist bei den BRUKNERSchen Verss. möglicherweise infolge CO₂-Aufnahme durch das starke Rühren neutralisiert worden oder sie spielt in dieser Kampagne prakt. kaum eine Rolle für die Best. des optimalen Endpunktes. (Dtsch. Zuckerind. 62. 368. 24/4. 1937.) A. WOLF.

Brukner, *Die Bariumchloridmethode als Mittel zur Bestimmung des Endpunktes der II. Saturation*. Die Einwände von SPENGLER (vgl. vorst. Ref.) werden zurückgewiesen. (Dtsch. Zuckerind. 62. 388. 1/5. 1937.) A. WOLF.

Pundarikaksha Ghosh, Bihar, Britisch-Indien, *Entfernung der Alkalisalze aus Rohrzuckersaft* durch Elektrolyse unter Verwendung einer Hg-Kathode, die sich in einem porösen Tonzylinder befindet, u. einer Graphitanode. Bei der Elektrolyse zersetzen sich die Alkalisalze unter Bldg. von Alkali-, bes. K-Amalgam. Dieses ist leichter als das Hg-Metall u. sammelt sich an der Oberfläche des Hg an. Dort kommt es mit W. in Berührung u. zers. sich in Alkalilauge u. Hg-Metall. Die Lauge wird durch einen Heber kontinuierlich abgezogen. Der von den Alkalisalzen befreite Zuckersaft liefert eine erhöhte Ausbeute an Krystallzucker. — Zeichnung. (Ind. P. 23 264 vom 30/9. 1936, ausg. 17/4. 1937.) M. F. MÜLLER.

International Patents Development Co., New York, V. St. A., *Stärke aus Mais* unter Behandlung der Mühlenstärke hoher D. zwecks Gewinnung von Stärke u. Kleber u. unter Rückführung des Kleberwassers zum Einweichen des Maises gemäß D. R. P. 631 547, dad. gek., daß die Mühlenstärke niedriger D. einschließlich jener aus der Feinscheidung kommenden ohne vorherige Entfernung der Stärke u. des Klebers in die Scheidung rückgeführt wird. — Zeichnung. Vgl. F. P. 787 060; C. 1936. I. 3589. (D. R. P. 643 917 Kl. 89 k vom 9/1. 1935, ausg. 20/4. 1937. A. Prior. 17/10. 1934. Zus. zu D. R. P. 631 547; C. 1936. II. 4736.) M. F. MÜLLER.

Waldemar Kröner, Berlin, *Ununterbrochene Reinigung von Stärke*, die aus Rohstärkemilch abgeschieden werden soll, durch Absetzen während des Aufwärtsströmens der Rohstärkemilch zwischen annähernd parallelen schräg geneigten Flächen, dad. gek., daß unterhalb der Zuführung der Stärkemilch ein in gleicher Richtung strömender Reinwasserstrom zugeführt wird. — Zeichnung. (D. R. P. 644 954 Kl. 89 k vom 4/6. 1935, ausg. 18/5. 1937.) M. F. MÜLLER.

XV. Gärungsindustrie.

Albert Lütje, *Die Gärungsvorgänge und ihre Verhütung*. Prakt. Angaben zur Verhütung unerwünschter Gärungen. (Dtsch. Mineralwasser-Ztg. 41. 444—45. 466—67. 30/4. 1937. Bremen.) GROSZFELD.

Getulio A. Guanzon und **Francisco R. Lopez**, *Entgegengerichtete Ionenbeeinflussung bei der alkoholischen Gärung von Rohrmelassen*. Gärverss. mit auf 18° Bx verd. Rohrmelassen ergaben: bei Zusatz (0,005—0,01 Mol zu 1 l) von CaSO₄ stieg die A.-Ausbeute um 8,27—11,12%, von MgSO₄ um 2,46—8,88%, bei Na₂SO₄ sank dieselbe um 2,00—3,91%, der Einfl. von K₂SO₄ ist unbedeutend. Bei gleichzeitiger Zugabe von 2 Salzen wurde gefunden, daß Ca u. K, Mg u. Na, Ca u. Mg eine einander entgegengerichtete Wrkg. ausüben. (Sugar News 17. 505—07. Dez. 1936.) A. WOLF.

R. Deplanque und **R. Buse**, *Aufbewahrung und Beurteilung von Kartoffelschlempen*. Prakt. Angaben für Anlage von Schlempebehältern zur Erhaltung einer Mindesttemp. von 60° zwecks Verhinderung von Gärungen. Einzelheiten über Fütterungstechnik u. Beurteilung von Schlempeproben. Tabellen. (Z. Spiritusind. 60. 135—37. 20/5. 1937.) GROSZFELD.

Erich Walter, *Die Milchsäure und ihre Verwendung in der Spirituosenindustrie*. Milchsäure besitzt gegenüber der Weinsäure den Vorzug, daß sie Zuckersirupe in der Farbe nicht verändert. An Inversionskraft steht sie der Weinsäure u. Citronensäure nicht nach. (Dtsch. Destillateur-Ztg. 58. 241—42. 11/5. 1937.) GROSZFELD.

J. Satava, *Hygiene des Wassers im Brauhaus und in der Sodawasserfabrik*. (Dtsch. Essigind. 41. 179—80. 28/5. 1937. — C. 1937. I. 1307.) GROSZFELD.

K. Schreder, **R. Brunner** und **R. Hampe**, *Über den Gehalt an Eisen- und Aluminiumoxyd in der Asche von Gerste, Malz, Würze und Bier*. Im allg. ist der Al₂O₃-Geh. sowohl in Gerste u. Malz als auch in Würze u. Bier höher als der Fe₂O₃-Gehalt. Die Werte schwanken jedoch erheblich von 0—423 mg Al₂O₃ u. von 0—195 mg Fe₂O₃ je kg Gerste in Trockensubstanz. Beim Malz reicherten sich diese Stoffe in den Wurzel-

keimen erheblich an. Künstliche Zusätze von Al- u. Fe-Salzen zum Bier ergab Metallgeschmack, so daß angenommen wird, daß die Metalle normalerweise als organ. Metallverb. im Bier vorliegen. Tabellen u. Angabe der Best.-Methode. (Wschr. Brauerei 54. 153—55. 15/5. 1937.)

SCHINDLER.

Walter Piratzky und Gerhard Wiecha, *Die Änderung der Zähflüssigkeit von Malzwürzen bei Einwirkung von Enzymen*. An Hand von Viscositätsmessungen (Tabellen u. Kurven) wurde festgestellt, daß die Zähfl. von Malzwürzen durch ein im Malz vorkommendes Enzymsyst. im Sinn eines Abbaues verändert werden kann. Die günstigsten Bedingungen für diesen Abbau: Optimum der Temp. u. des pH-Wertes sowie hohe Wärmeempfindlichkeit decken sich etwa mit denen der Cytase. Die Messung erfolgt durch Einw. wss. Auszüge auf viscose Würze. Die eintretende Zähigkeitsminderung dient als Maßstab für die Konz. an schleimlösendem Enzym. Diese ist gering, so daß die Schleimstoffe schon in der Mälzerei abgebaut werden sollten. Angabe über Verss. mit Eiweiß u. Stärke abbauenden Enzympräparaten. (Wschr. Brauerei 54. 145—48. 8/5. 1937.)

SCHINDLER.

S. Charin und P. Malzew, *Physikalisch-chemische Eigenschaften der Bierkolloide*. Die Bierkoll. sind hydrophil, fast gänzlich reversibel, zeigen hohe Oberflächenaktivität u. sind gegenüber W. positiv geladen. Der nach der Viscosität ermittelte Hydrophilitätskoeff. schwankt zwischen 3,0822 u. 9,1458; nach der kryoskop. Meth. beträgt er 0,9—2. Mittlere D. der Bierkoll. in wss. Lsg. = 1,596. Mittlere $n_D = 1,562$, d. h. die Refraktion steht nahe derjenigen der Dextrine, welche den Hauptanteil der Bierkoll. bilden. Der Absorptionskoeff. ist keine konstante Größe, selbst nicht für Sole derselben Biersorte. Die Menge der Bierkoll. kann pyknometr. u. refraktometr. bestimmt werden. (Colloid J. [russ.: Kolloidny Shurnal] 3. 75—86. 1937.)

SCHÖNFELD.

Georg W. A. Brischke, *Über den Wert der Kohlensäurebefüllung von Bierflaschen vor dem Abzug*. Vf. tritt für die Anwendung der CO₂-Abfüllung an Stelle der bisher üblichen Luftabfüllung ein u. zeigt deren bedeutende Vorteile auf. (Tages-Ztg. Brauerei 35. 305—06. 15/5. 1937.)

SCHINDLER.

Leopold Feuereisen, *Bedeutung der Heferasse für die Qualität der Schaumweine*. Untersucht wurde der Einfl. der Heferasse auf den CO₂-Druck in den Flaschen, die Bukettbildg. usw. Nach der Schaumweinqualität ergaben die verwendeten Rassen folgende (abnehmende) Reihe: Verzenay, Riesling, Ay, Tokay 22, Neurokop, Kecsemét 2, Santerneo, Vallée d'Auge. (Sbornik českoslov. Akad. Zemědělské 12. 9—14. 1937.)

SCHÖNFELD.

D. P. Beloussow, *Die Herstellung von biochemischem Fruchtsessig in Konservfabriken*. Anlagen zur Herst. von Gärungsessig aus den Rückständen der Fruchtkonserven. (Konserven-Ind. [russ.: Konserwnaja Promyschlenost] 1936. Nr. 11. 33—37.)

SCHÖNFELD.

S. S. Epstein, *Mikrochemische Methode zur Bestimmung von Eisen in Bier*. Ein mit K₃Fe(CN)₆·3 H₂O imprägnierter Baumwollfaden wird in Bier, das in bekannter Weise mit HCl u. rauchender HNO₃ versetzt wird, getaucht u. unterm Mikroskop mit Testfäden verglichen. Tabellen. Zur Verdeutlichung kann auch ein Rotfilter verwendet werden. (Amer. Brewer 69. No. 12. 16—17. Dez. 1936.)

SCHINDLER.

Wm. Siebenberg und W. S. Hubbard, *Über die Notwendigkeit, Eisen im Bier genau zu bestimmen*. Beschreibung einer neuen Best.-Meth. für Fe im Bier, die mit anderen Methoden (auch unter Verwendung künstlicher bicrähnlicher Fll.) verglichen wird. Tabellen. Ausgegangen wird von der Bierasche. (Amer. Brewer 69. No. 12. 18—19. Dez. 1936.)

SCHINDLER.

Deutsche Gold- und Silber-Scheideanstalt vorm. Roessler, Frankfurt a. M., *Gewinnung von reinem Alkohol*. Der Vorlauf wird zusammen mit einer genügenden Menge A. abdest. u. diese Fraktion in eine Waschkolonne geführt, wo heißes W. im Gegenstrom den A. auswäscht. Der so erhaltene A. wird in die Rektifizierkolonne geführt u. daraus rein gewonnen. (Belg. P. 417 483 vom 15/9. 1936, ausg. 8/2. 1937. Schwz. Prior. 11/4. 1936.)

SCHINDLER.

Emile Augustin Barbet, Frankreich, *Herstellung und Konservierung von Traubensaft*. Die gemahlenen Trauben werden zunächst einer W.-Maceration bei Sterilisierungstemp. unterzogen. Der erhaltene Saft wird sodann bei etwa 25° im Vakuum auf D. 1,22 eingedickt. Nach einer Vergärung zu 15% A., wobei etwa 14% Zucker im Saft verbleiben sollen, wird der A. im Vakuum abdestilliert. Der verbleibende konz. Saft ist

haltbar u. kann noch mit einem Teil des gewonnenen A. versetzt werden. (F. P. 810 333 vom 11/12. 1935, ausg. 19/3. 1937.) SCHINDLER.

XVI. Nahrungs-, Genuß- und Futtermittel.

Zoltán Sándor, *Benzoessäure und ihre Abkömmlinge als Konservierungsmittel*. Wrkg. von Benzoesäure, ihren Estern (Nipagin usw.), Natriumbenzoat, sowie verschied., Benzoesäure oder Natriumbenzoat enthaltenen Mischungen (Antcacedin, Bacidol, Borussia usw.) auf den menschlichen Organismus. Ihre Anwendungsmöglichkeiten als Konservierungsmittel in der Lebensmittelindustrie. (Magyar Chem. Folyóirat 43. 40—47. Jan./April 1937. [Orig.: ung.] SAILER.

G. E. Forstner, *Das Einwickeln von Lebensmitteln*. Besprechung des Wertes verschied. Einwickelpapiere. (J. Roy. sanit. Inst. 57. 283—87. Nov. 1936.) GD.

W. L. Davies, *Die Wirkung gefärbter Einwickelpapiere auf Fett und fetthaltige Lebensmittel*. Besprechung der Schutzwirkg. durchsichtiger Einwickelpapiere je nach ihrer Farbe. (J. Roy. sanit. Inst. 57. 279—82. Nov. 1936. Reading, National Inst. for Research in Dairying.) GROSZFELD.

A. Schulerud, *Überblick über die Chemie des Mehles und der Brotherstellung*. Vortrag. (Tidsskr. Kjemi Bergves. 17. 41—46. März 1937.) W. WOLFF.

P. Peishenke, *Neue Mehltypen und Brotqualität*. Ratschläge für die Verarbeitung der neuen, dunkleren Mehltypen. (Mehl u. Brot 37. Nr. 20/21. 5—6. 22/5. 1937. Berlin, Inst. f. Bäckerei.) HAEVECKER.

M. Marcel Arpin und M. Bastide, *Das Brotproblem*. Die Frage der Brotqualität in Frankreich. (Bull. Soc. sci. Hyg. aliment. Aliment. ration. Homme 25. 36—47. 1937.) GROSZFELD.

L. Borasio, *Die Hirse als Nahrungsmittel und als Ersatzmittel in der Brotbereitung*. Chem. Unterr. von Hirsemehlen u. vergleichende Unterr. an reinen Weizen- u. Weizenhirsemischbroten. Hirsemehlzusatz verschlechtert die Brotqualität u. kommt nur unter Mitverwendung von Weizenmehl bester Backfähigkeit in Frage. Tabellen im Original. (G. Riscicoltura 27. 7—12. 31/1. 1937.) GRIMME.

Tetsujiro Ohara, *Über das Eiweiß von gereinigtem Panicum Crus-galli L. var. frumentaceum, Hook f.* Das Eiweiß von Panicum übertrifft nach Wert u. Menge weit das von Reis. Dazu ist sehr viel Vitamin B₁ vorhanden. In dem aus der Frucht ausgezogenen u. dann gereinigten Protein bleiben die meisten Eigg. wie Farb-, Fällungsrrk. u. Gerinnung unverändert, nur die Rk. von MOHLISCH wird negativ. Einzelheiten über die Zus. des Eiweiß vgl. Original. (Bull. agric. chem. Soc. Japan 13. 8—9. Jan. 1937. Morioka, Provinzial-Landwirtschaftl. Schule. [Nach dtsh. Ausz. ref.]) GD.

Marion Deyve Sweetman, *Faktoren, die den Kochwert von Kartoffeln bestimmen*. Kartoffeln sind ein gut ausgeglichenes Lebensmittel, nur arm an Ca u. an Vitamin A. Ihre Zus. variiert aber beträchtlich. Die Kochverluste richten sich nach Höhe des Schalenabfalles u. Art der Zubereitung. Zwischen Stärkegeh. oder Trockensubstanz u. Mehligkeit fand Vf. positive Korrelation, doch ist der Grund der Mehligkeit noch unaufgeklärt. Auch die Art des Kochens ist von Einfluß. Farbänderungen können durch Fe-Salze, Tyrosin oder Caramelisierung eintreten. Der Geschmack ist wahrscheinlich vorwiegend durch Geh. an Solanin, Säure, Aschengeh. u. Zucker bedingt. Weitere Einzelheiten im Original. (Univ. Maine. Agric. Exp. Stat. Bull. 383. 81 Seiten. 1936.) GROSZFELD.

R. Gane, *Die Atmung von Bananen in Gegenwart von Äthylen*. Flüchtige Stoffwechselprod. reifer Bananen bewirken ähnliche Effekte auf Reifung u. Atmung unreifer Bananen wie Äthylen. Äthylen wird demnach von reifen Bananen produziert u. scheint ein n. Stoffwechselprod. bei der Reifung zu sein, wobei es autokatalyt. zu wirken scheint. Es kann durch Ozon aus der Luft entfernt werden, dementsprechend verzögert auch Ozon die n. Reifung, ebenso aber auch Wasserstoffperoxyd, Jod u. Vaseline. (New Phytologist 36. 170—78. 24/4. 1937. Cambridge, Low Temperature Res. Station.) LINSER.

G. Leoncini und F. Rogai, *Die Wirkung ultravioletter Strahlen auf den Reifungsprozess einiger unreifer von der Pflanze geernteter Früchte*. II. (I. vgl. C. 1936. I. 3764.) Verschied. Sorten von Pfirsichen, Pflaumen, Birnen u. Äpfeln wurden unreif in Luft, CO₂ u. W. der Einw. von UV-Strahlen ausgesetzt u. vor u. nach der Reifung analysiert auf ihren Geh. an W., Gesamt-, reduzierenden u. invertierbaren Zuckern u. Säure (berechnet als Äpfelsäure). Resultate in zahlreichen Tabellen. Ganz allg. wird eine

Abnahme des Gesamtzuckers beobachtet. Einzelheiten im Original. (Ann. Speriment. agrar. 21. 107—14. 1937. Pisa.) GRIMME.

H. O. Askew und R. H. K. Thomson, *Vorkommen von Innenkork bei Äpfeln in Zentral-Otago, Neuseeland*. Die Unterss. ergaben einen klaren Zusammenhang zwischen dem Auftreten von Innenkork u. B-Mangel im Boden. Böden mit gesunder Ernte enthielten 12,2—34,4 pro Million B. (New Zealand J. Sci. Technol. 18. 661—64. Jan. 1937. Nelson.) GRIMME.

Ettore Bottini, *Der Gasaustausch von Vegetabilien bei hohen und niederen Temperaturen. Versuche mit Erbsen und Spargeln*. Die Verss. ergaben einen entscheidenden Einfl. von Temp. u. Zus. der Luft auf den Gasaustausch. Erhöhung der Temp. um 10° ergab starke Steigerung der CO₂-Abgabe u. Absorption von O bei Erbsen in fast arithmet. Steigerung. Der Gesamtaustausch regelt die Vorgänge der Selbstzers. u. Oxydation. Bei niederer Temp. (bei Erbsen bis 20°, bei Spargeln bis 10°) überwiegen die Vorgänge der Selbstzers. unter ständigem Abbau der Kohlenhydrate, bei erhöhten Temp. überwiegt die Oxydation unter Bindung von atmosphär. O. In O-freier Atmosphäre u. bei niedriger Temp. halten sich Erbsen sehr lange frisch, bei Spargeln ist die optimale Temp. ca. 20°. Vf. führt diese Unterschiede auf die verschiedene Zus. der Kohlenhydrate zurück. (Ann. Speriment. agrar. 21. 77—96. 1937. Turin.) GRIMME.

W. L. Davies, *Untersuchungen über Milchfruchtsaftmischungen*. Die Pufferungskurven verschied. natürlicher u. synthet. Fruchtsäfte sind über den pH-Bereich 3,5 bis 6,8 hin geradlinig, die Pufferungsindizes ungefähr proportional der titrierbaren Acidität der Fruchtsäfte; diese Aciditäten beruhen zum größten Teil auf dem Citronensäurecitratpuffersystem. Die Milchsafkonzentrationskurve ist logarithmisch. Angabe von Kennzahlen für einzelne Säfte u. einer Gleichung, aus der das pH verschied. Milchfruchtmische aus dem Pufferungsindex des Saftes berechnet werden kann. (J. Soc. chem. Ind. 56. Trans. 10—13. Jan. 1937. Univ. of Reading.) GROSZFELD.

George L. Baker, *Extraktion und Standardisierung in der Fruchtgeleherstellung*. Prakt. Angaben zur Extraktion eines hochwertigen, pektinreichen Geleistersaftes. (Food Manuf. 12. 147—50. Mai 1937. Delaware Agricult. Experiment Station.) GROSZFELD.

E. E. Chamberlain und P. J. Clark, *Nicotingehalt von Tabak*. Der Nicotingeh. von Tabak steigt mit fortschreitender Reifung u. ist am höchsten im überreifen Blatt. Er läßt sich auch durch Entfernung der unteren Blätter bedeutend steigern. Befall mit Mosaikkrankheit führt zu einer Verringerung. Der Nicotingeh. der Mittelrippe beträgt nur ca. $\frac{1}{5}$ — $\frac{1}{4}$ des der Blattspitze. (New Zealand J. Sci. Technol. 18. 628 bis 637. Jan. 1937. Palmerston [North.] u. Wellington.) GRIMME.

W. Preiss, *Rauchwirkung und Rauchbestandteile*. (Dtsch. Lebensmittel-Rdsch. 1937. 14—16. 30/1. 1937. Berlin, Reichsgesundheitsamt. — C. 1937. I. 1310.) KLEVER.

—, *Gefrieren von Geflügel von innen her*. Beschreibung des Cricidered-Verf. der PROGRESS PACKING CO., Chambersburg, Pa., darauf beruhend, daß das Kühlmittel von —3 bis —5° F durch paraffinierte Papierröhren durch die Tierkörper geleitet wird. Abbildungen. (Food Ind. 9. 246—47. 288. Mai 1937.) GROSZFELD.

Lerche, *Werden Würste, denen Trockenmagermilch und Nährcasein zugesetzt wurden, in ihrer Beschaffenheit und Haltbarkeit beeinflusst?* Kleine Mengen Trockenmagermilch u. Nährcasein beeinträchtigen Koch- u. Brühwürste nicht erheblich in ihrer Beschaffenheit, größere verbieten sich wegen deutlicher Geschmacks- oder Konsistenzverschiebungen. Bedenklich ist die starke W.-Bindung durch Casein. (Z. Fleisch- u. Milchhyg. 157. 315—20. 15/5. 1937. Berlin, Univ.) GROSZFELD.

Walter Spöttel und Ekrem Rüstü, *Beiträge zur Kenntnis der Milchleistung und Milchzusammensetzung der Kivircikschafe im Vergleich zu anderen Milchrassen*. Ausführliche Angaben über Milchleistung nach Jahreszeit, Alter, Lactation usw. Weiter über Milchzus., D., Säuregrad, Trockensubstanz, Fettgeh. usw. (Tabellen u. Kurven). (Z. allg. türk. Chemiker-Ver. 2. 265—353. 1936. Angora [Ankara], Landw. Hochsch. [Orig.: türk.; Übersetz.: dtsh.]) GROSZFELD.

R. S. Twigg, *Oxydations-Reduktionssysteme in Milch*. Bericht über Verss. mit bes. keimarmer Milch bei colorimet. oder elektrometr. Messung der Red.-Intensität unter anaeroben Bedingungen (unter N₂) im Dunkeln bei 37°. Rohe Vollmilch erreicht bei N₂-Durchleitung nach 3½ Stdn. ein Grenz-E_H (Angaben in Millivolt) von —190 mit oder ohne Methylenblau (0,00001 mol.), dessen Red. bei etwa +120 E_H beginnt u. bei etwa +35 E_H beendet ist. Rohe Magermilch mit weniger als 0,1% Fett zeigt negatives Potential, erreicht schnell das Grenzpotential der Vollmilch u. ist fast außerstande, Methylenblau zu reduzieren. In beiden Milcharten ist somit das gleiche Red.-

Syst. wirksam, aber die Rahmabscheidung hat sozial reduzierende Substrate u. Enzyme entfernt, daß die Red. des Farbstoffes verhindert wird. Bei pasteurisierter Vollmilch bleibt E_{II} bei etwa +100 bis 150, sinkt aber mit Methylenblau auf etwa +60 unter nur teilweiser Entfärbung, Ursache: Inaktivierung von Enzymen. In autoklavierter Milch wird Methylenblau sehr schnell entfärbt, aber das Potential geht nur auf —50 (statt —190 bei Rohmilch) herunter. Angenommen wird für Rahm ein thermolabiler Aktivator, wahrscheinlich ein bes. Enzym, das mit W. ausgewaschen werden kann. Prüfung verschied. Substrate auf ihre Fähigkeit in Ggw. von Rahm oder Fettkügelchenmembransuspensionen Methylenblau zu reduzieren. Dabei zeigten nur Aldehyde u. bes. Hypoxanthin Red.-Wirkung. Die Membransubstanz muß aber nach weiteren Verss. ein eigenartiges Enzym von unbekannter Natur, verschied. von Xanthinoxidase oder Phosphatase enthalten. Auch Ascorbinsäure hat kaum Einfl. auf die Red. von Methylenblau unter anaeroben Bedingungen. (J. Soc. chem. Ind. 56. Trans. 129—33. April 1937. London, School of Hygiene.)

GROSZFELD.

James Marshall Frayer, *Faktoren bei der Gewinnung von Milch mit besserem Geschmack*. Besprechung der verschied. Geschmacksfehler u. ihrer Ursachen, wie physiol. Störungen bei den Tieren, Bakterien, Futter, chem. Änderungen, Annahme von Fremdgeschmack. (Milk Dealer 26. Nr. 7 42—43. 98—102. April 1937. Burlington, Univ. of Vermont.)

GROSZFELD.

H. Bünger, J. Schultz und H. Augustin, *Fütterungsversuche mit Wickensamen an Milchkühen*. Teil I. Gedämpfte Wicken wurden von den Kühen etwas lieber genommen als ungedämpftes Wickenschrot. Beide zeigten keine ungünstigen Einww. auf den Gesundheitszustand der Kühe. Die Milchleistung war bei ungedämpftem Wickenschrot etwa die gleiche wie beim Vergleichskraftfutter. Bei Verfütterung der gedämpften Wicken trat eine mittlere Senkung der täglichen Milchleistung um 0,8 kg ein. (Biedermanns Zbl. Agrik.-Chem. ration. Landwirtschaftsbetr. Abt. B. Tierernährg. 9. 106—14. 1937. Preuß. Versuchs- u. Forschungsanstalt f. Milchwirtschaft.) Gd.

G. Schwarz und H. Finzenhagen, *Untersuchungen von Wickensamen über das Vorhandensein von schädlichen Stoffen*. Teil II. (I. vgl. vorst. Ref.) Ein Vorliegen von Saponinen bzw. Veränderungen derselben durch Dampf waren nicht nachzuweisen. Dagegen enthielten 1000 g lufttrockene Samen 0,050 g HCN, das durch Aufweichen der Samen in W. u. Behandlung mit Dampf entfernt werden konnte. (Biedermanns Zbl. Agrik.-Chem. ration. Landwirtschaftsbetr. Abt. B. Tierernährg. 9. 115—20. 1937.)

GROSZFELD.

Aage Lund, *Bemerkungen zum Fütterungsversuche mit Holzzuckerhefe an Mast-schweinen*. Bemerkungen zu BÜNGER u. Mitarbeitern (vgl. C. 1937. I. 1824, 1825). Die abweichenden Ergebnisse an verschied. Orten lassen sich durch Verschiedenheiten in der Mineralstoffzufütterung erklären. (Biedermanns Zbl. Agrik.-Chem. ration. Landwirtschaftsbetr. Abt. B. Tierernährg. 9. 189—90. 1937. Kopenhagen.) GROSZFELD.

K. Richter und H. Brüggemann, *Der Futterwert von Holzzuckerhefe*. Bei Fütterungsverss. mit 2 Holzzuckerhefen fanden sich beim Schwein (Wiederkäuer) in der Trockenmasse im Mittel verdauliches Rohprotein 47,3 (46,7), verdauliches Reineiweiß 42,8 (40,2) %, Stärkewert 76,6 (77,1). Der Geh. an verdaulichem Reineiweiß, das für die Beurteilung des Futterwertes ausschlaggebend ist, liegt höher als nach früheren Versuchen. Hiernach gehört Holzzuckerhefe nach dem Verf. FINK-LECHNER zu den hochwertigen Eiweißfuttermitteln. (Biedermanns Zbl. Agrik.-Chem. ration. Landwirtschaftsbetr. Abt. B. Tierernährg. 9. 95—105. 1937. Kraftborn b. Breslau.) Gd.

* **Arthur Scheunert und Martin Schieblich**, *Weitere Untersuchungen über den Vitamin-B-Gehalt von Holzzuckerhefe, zugleich ein Beitrag zur Frage der Vitaminbildung durch Hefen*. Ein Rattenvers. ergab, daß Holzzuckertrockenhefe pro g 8 internationale Einheiten Vitamin B₁ (= 1/10 des Geh. von Biertrockenhefe) u. 10 Wachstumseinheiten (etwa soviel wie Biertrockenhefe) enthielt. Das Ergebnis beweist, daß *Torula utilis* sowohl B₁ aus auch B₂ synthetisieren kann. (Biedermanns Zbl. Agrik.-Chem. ration. Landwirtschaftsbetr. Abt. B. Tierernährg. 9. 173—77. 1937. Leipzig, Univ.) Gd.

C. E. Vail, J. W. Tobiska und Earl Douglass, *Weitere Untersuchungen über Vitamine in Alfalfaheu*. An B-Faktor enthält Colorado-Alfalfaheu nur 1—3 Einheiten pro g; er ist hitzelabil u. kann durch ungeeignete Aufbewahrung zers. werden. Der G-Faktor liegt in 3—5 Einheiten für 1 g vor, er wird durch künstliche Trocknung nicht geschädigt u. ist bei verschied. Alfalfaarten konstant. Einen gewissen Verlust bewirkt Witterungseinfl. (top-weathering) im Schober. An Vitamin A wurden bei 4 Arten 64—80 Einheiten je g gefunden, der Geh. stieg vom 2. zum 3. Schnitt von

55—59 auf 87 Einheiten. Verluste entstehen durch die übliche Art des Heuens u. Lagerens, durch UV-Licht in Ggw. von W. u. Aufbewahren in verschlossenen Säcken. Konservierend wirken Scheuntrocknung, schnelle künstliche Trocknung, Aufbewahrung in Ballen oder des Mehles in Papiersäcken. Bei langer Aufbewahrung wird das Heu immer mehr inaktiv. (Colorado State Coll. Exp. Stat. Techn. Bull. 18. 3 bis 19. 1936.)

GRÖSZFELD.

Hugo Köhl, *Die Bestimmung des Stickstoffes im Schnellverfahren*. Kohlehydratreiche Prodd. lassen sich gut mit H₂O₂ u. Phosphorschwefelsäure aufschließen. Vorwiegend Eiweiß enthaltende Prodd. werden besser ohne H₂O₂ aufgeschlossen, da der Zeitgewinn nur unbedeutend ist. (Mühle 74. Mühlenlabor. 7. 55—58. 23/4. 1937.) HAEV.

Kurt Ritter, *Pekarprobe und Brenzcatechinprobe*. Einfl. von Schichtdicke, Pressung, Lichteinfall u. Veränderungen durch Oxydasen auf die Farbe der Naßpekarprobe. Durch Benetzen der abgetropften Pekarprobe mit 0,5% wss. Brenzcatechinlg. können die Schalenanteile in der Mehloberfläche gut sichtbar gemacht werden. (Mühle 74. 561—64. 15/5. 1937.)

HAEVECKER.

B. Micyńska und **K. Micyński**, *Die Phenolfärbung der Körner und Ähren als Unterscheidungsmerkmal der polnischen Weizensorten*. Vf. führten die FRIEDBERG'sche Phenolfärbung von Weizenähren in der Form aus, daß die Ähren in Reagensgläsern 24 Stdn. lang in 1%ig. Phenollsg. gehalten, darauf herausgenommen, ohne Abspülung mit W. auf Filtrierpapier ausgelegt u. getrocknet wurden. Die Intensität der Phenolfärbung wurde 24 Stdn. später am trocknen Material bestimmt. Im Original in Tabellen die erhaltenen Färbungen für 96 typ. Weizensorten. (Angew. Bot. 18. 1—12. 1936. Dublany.)

GRIMME.

A. Listowski, *Die Unterscheidung der Gerstensorten durch Phenolfärbung der Körner*. Die Verss. wurden so ausgeführt, daß die 24 Stdn. lang in dest. W. eingeweichten Kornproben in PETRI-Schalen auf Fließpapier, welche mit 2%ig. Phenollsg. getränkt war, 6—7 Stdn. gelegt wurden. Als Kornproben dienten sowohl poln., als auch deutsche, französ., engl., österreich., tschech., dän. u. finn. Züchtungen. Die erhaltenen Färbungen sind in Tabellen zusammengestellt. Bzgl. der aus den Resultaten gezogenen sortenkundlichen Schlüsse muß auf das Original verwiesen werden. (Angew. Bot. 18. 142—48. 1936. Krakau [Polen].)

GRIMME.

J. Voss, *Über Phenolfärbung und Carotinoidgehalt von Weizen und ihre Verwendung zur Sortenunterscheidung*. (Vgl. C. 1936. I. 914.) Zur Herst. des Carotinoidauszuges gibt Vf. 2 Arbeitsschriften: 20 g Körner gleicher Siebsortierung werden auf der Labor.-Mühle geschrotet u. in einer 200 cem-Glasstopfenflasche nach Übergießen mit 100 cem farblosem Gasolin (D. 0,650—0,670) $\frac{3}{4}$ Stde. lang im App. geschüttelt. Man läßt über Nacht stehen, gießt die Fl. vorsichtig ab u. filtriert einmal durch ein gewöhnliches, dann durch ein gehärtetes Filter bei bedecktem Trichter. — 20 g Schrot werden in der 200 cem-Flasche mit einer Mischung von 2 cem NH₃ (D. 0,910), 10 cem A. (95%) u. 3 cem W. übergossen u. nach kräftigem Schütteln 10 Min. lang stehen gelassen. Dann gibt man 100 cem Gasolin zu u. schüttelt 10 Min. lang. Man läßt über Nacht stehen u. schüttelt dann abernals 20 Min. lang im Apparat. Nach kurzem Absetzen wird filtriert u. das Filtrat in verdunkelter Zentrifuge klar zentrifugiert. — Die Farbewertung wurde nicht colorimetr. gegen 0,005% Kaliumchromatlg., sondern mit dem Leifophotometer durchgeführt. Außerdem führte Vf. Phenolfärbungen sowohl am ganzen Korn, wie an den Hüll-, Deck- u. Vorspelzen, an der Ährenspindel u. dem obersten Halmteil aus. Aus dem zahlreichen Vers.- u. Tabellenmaterial läßt sich folgern: Die deutschen Weizensorten weisen einen verschied. Geh. an Carotinoiden auf, sie lassen sich auf Grund des letzteren in 4 Sortengruppen gliedern, doch treten durch Jahrgang, Herkunft u. Extraktionsmethoden Schwankungen auf. Auch auf Grund der Phenolfärbung lassen sich bestimmte Sortentypen aufstellen. Herkunft u. Alter der Pflanzenteile kann die Phenolrk. beeinflussen. Die Mitwrkg. eines Fermentes bei der sorteneigentümlichen Phenolrk. des Weizens ist wahrscheinlich. (Angew. Bot. 18. 149—204. 1936. Berlin-Dahlem.)

GRIMME.

C. Griebel, *Orangeat aus Apfelsinenschalen*. Hinweis auf unechtes, aus Apfelsinenschalen bereitetes Orangeat. Zur Unterscheidung von echter aus Pomeranzenschalen bereiteter Ware gibt deren Cl.-Geh., herrührend aus Behandlung mit Salzlsg. zwecks Entbitterung, Anhaltspunkte. Doch wird diese bisweilen auch bei Apfelsinenschalen gehandhabt. Den kandierten Apfelsinenschalen fehlt der durch Vereinigung von Bitterstoffen u. äther. Öl zustandekommende würzige Geschmack. Werden 5 g zerriebenes Orangeat mit 20 cem 95%ig. A. im bedeckten Kolben 15 Min. im sd. W.-Bad er-

hitzt, so gibt 1 ccm der abgegossenen Lsg. mit 2 Tropfen 20-fach verd. FeCl₃-Lsg. zunächst grünblaue, dann beim Umschwenken rotbraune Färbung, Apfelsinenorangeat nur bräunlichgrüne Färbung. Diese auf Naringin oder ein ähnliches Glucosid zurückgehende Rk. zeigt aber auch ein aus getrockneten oder frischen Apfelsinenschalen hergestellter Auszug, nicht Apfelsinenschalenorangeat, das vor der Kandierung mit Salzwasser behandelt worden ist. (Z. Untere. Lebensmittel 73. 353—55. April 1937. Berlin-Charlottenburg, Preuß. Landesanstalt.)

GROSZFIELD.

Arao Itano und Yasuhiko Tsuji, Agarfestigkeitsprüfer. Beschreibung eines neuen App. (Abb. im Original), mit dem die relative Festigkeit von Agargel bis zu 0,1%, Unterschied im Agargeh. bestimmt werden kann. Gefunden wurde, daß mit Senkung der Temp. unter sonst gleichen Bedingungen die Festigkeit zunimmt u. daß diese je nach Agarsorte variiert. Der App. eignet sich auch gut für andere Materialien. (Bull. agric. chem. Soc. Japan 13. 26. März 1937. Kurashiki, Japan, Ohara Agricult. Inst. [Nach engl. Ausz. ref.]

GROSZFIELD.

A. Heiduschka, Über die Bestimmung des Nicotins im Tabakrauch. Vf. setzt sich mit den einzelnen Methoden zur Verrauchung von Zigaretten zum Zwecke der Nicotinbest. im Tabak auseinander, bes. mit der Meth. von PFYL, die WENUSCH (vgl. C. 1937. I. 2896. 3424) ablehnt. Nach Widerlegung der Ansichten von WENUSCH kommt er zu dem Resultat, daß die Meth. von PFYL nicht abzulehnen sei, da sie dem natürlichen Rauchvorgang weitgehend angepaßt ist. (Pharmaz. Zentralhalle Deutschland 77. 780—82. 17/12. 1936. Dresden.)

KLATT.

Lucio Zanni, Über die Bestimmung von Gesamtkreatinin in Fleischextrakt. Die bekannten Methoden des Schrifttums werden krit. besprochen. Wenn auch die colorimetr. Best. des Gesamtkreatinins keine absol. exakten Werte gibt, so genügen letztere doch den Anforderungen der Praxis. Nach Vf. hat sich die alte Meth. von FOLIN am besten bewährt, vor allem, wenn die colorimetr. Ablesungen mit dem Colorimeter von DUBOSCQ-HELLIGE ausgeführt werden. (Ind. ital. Conserve aliment. 12. 21—23. März/April 1937. Parma.)

GRIMME.

Nautschno-issledowatelski institut ssewernogo ssernowogo chosjaistwa ssernobowich kultur und M. E. Prachin, USSR, Sojabohnenmehl. Die Sojabohnen werden zunächst bis auf einen Feuchtigkeitsgeh. von 4—12% getrocknet; dann wird die äußere Schale entfernt u. gemahlen, worauf das erhaltene Mehl mit überhitztem W.-Dampf zwecks Geruchslosmachung behandelt wird. (Russ. P. 49 782 vom 16/5. 1936, ausg. 31/8. 1936.)

RICHTER.

Armando Podestà, Genua, Künstliches Reifen von Bananen und anderen Tropenfrüchten durch mehrtägige Behandlung in einer warmen, feuchtigkeitsgesätt. u. CO₂-haltigen Atmosphäre bei gleichzeitiger UV-Bestrahlung. (It. P. 339 714 vom 5/3. 1934.)

VIELWERTH.

Carrier Corp., Newark, N. J., übert. von: **Lambert H. Poldermann, Los Angeles, Calif., Reifen von unreif geernteten Citronen.** Man behandelt die Früchte in einer geschlossenen Kammer unter Kontrolle des ausgeatmeten CO₂ mit einem Luftstrom von 88—93% Feuchtigkeit bei ca. 11—16°. (A. P. 2 079 304 vom 26/10. 1934, ausg. 4/5. 1937.)

VIELWERTH.

James J. R. Bristow, Safety Harbor, Fla., Trockenreinigung von Citrusfrüchten. Die Früchte werden in einer feuchtigkeitsgesätt. Atmosphäre über den F. ihres Schalenwachses erwärmt u. so mechan. bearbeitet. (A. P. 2 079 278 vom 19/8. 1935, ausg. 4/5. 1937.)

VIELWERTH.

Joseph Achille Rio, Bordeaux, Frankreich, Konzentrieren. Fl., bes. Fruchtsäfte, Weintraubenmost u. dgl. werden in dünner Schicht über eine erhitzte Oberfläche geleitet, deren Temp. wesentlich über dem Kp. der Fl. liegt. So wird z. B. bei der Behandlung von Traubensaft, dessen Kp. bei 100—105° liegt, eine Oberflächentemp. von 145° angewandt. Vorrichtung. (E. P. 458 963 vom 21/1. 1926, ausg. 28/1. 1937.)

E. WOLFF.

George Stafford Whitby, Rockcliffe, Ottawa, Canada, Herstellung eines Genußmittels mit kräftigem Ahorngeschmack. Ahornsaft wird bei gewöhnlichem Druck auf 10—35% Geh. an festen Stoffen eingedampft; dann wird im Vakuum bei höchstens 50° weiter eingedickt, u. schließlich wird das Prod. in einem geschlossenen Gefäß auf 120—150° erhitzt. (Can. P. 360 922 vom 19/4. 1934, ausg. 6/10. 1936.) M. F. MÜLLER.

Parowa Fabryka Cykorji Muszkat i Thorner, Warschau, Kaffeezusatz, dad. gek., daß man zu gemahlene Zichorienwurzeln in Mengen von 61—10% des Endprod.

25—35 (%) Zuckerrübenmehl, 10—20 gemahlene u. geröstete Eicheln, 1—15 Vanillin, 3—20 Kakaopulver zusetzt u. nach bekannter Art röstet. (Poln. P. 24 127 vom 20/5. 1935, ausg. 21/1. 1937.) KAUTZ.

Josef Franz Hussmann, Molkereibakteriologisches Praktikum. Leitfaden f. Molkereifachleute u. Landwirte. 2. wesentl. erg. u. umgearb. Aufl. Hannover: Schaper. 1937. (XVI, 127 S.) gr. 8°. M. 6.—

XVII. Fette. Seifen. Wasch- u. Reinigungsmittel. Wachse. Bohnermassen usw.

Th. Hinko, *Metalle als Baustoffe für Apparate der Öl- und Fettindustrie.* (Öle, Fette, Wachse 1937. Nr. 5. 7—9. Mai. Wien.) NEU.

I. Klinow und **D. Ssytshew**, *Silicatmaterialien als Bleiersatz in Spaltbottichen.* Nach vorläufiger Prüfung dürften Ausfütterungen der Bottiche mit Diabascasein oder Diabasbaryt den techn. Anforderungen genügen. (Oel- u. Fett-Ind. [russ.: Massloboino-shirowoje Djelo] 12. 601—03. Dez. 1936.) SCHÖNFELD.

M. Singer, *Einrichtung und Betrieb einer Speiseölraffinerie.* Beschreibung von App. u. Angabe von prakt. Winken für die Raffination, Waschung, Trocknung, Bleichung, Filtration, Desodorisierung u. Kühlung der Öle für die Speiseölherstellung. (Seifensieder-Ztg. 64. 124—25. 153—55. 3/3. 1937.) NEU.

T. G. Green und **T. P. Hilditch**, *Untersuchungen über die Natur der in natürlichen Fetten vorkommenden Antioxydantien.* III. *Vorkommen eines Antioxygens im Sojaextraktionsschrot.* (II. vgl. C. 1933. I. 2885.) Durch Extraktion von *Leinöl* mit CH_3OH u. Hydrolyse des Extraktes wurde das Unverseifbare isoliert u. aus diesem die Sterine getrennt. Der Rückstand, etwa 0,2% des Öles, ist, nach Vers. von H. K. DEAN, ein orangefarbener Sirup mit stark antioxydativer Wrkg.; er zeigt Absorptionstreifen bei 2660, 4200, 4450 u. 4750 Å. Das Spektr. zeigt Ähnlichkeit mit gewissen Vitamin-E-Konzentraten aus Weizenkeimöl. Der vom Tankboden entnommene Leinölsatz enthielt weit größere Menge Antioxygen; es wurde isoliert durch Extraktion mit CH_3OH , Abscheiden des Öles mit PAc. , Neutralisation der CH_3OH -Lsg., Verdampfen im Vakuum u. Extraktion des Rückstandes mit Ä. Zur Unters. der antioxygenen Wrkg. wurden die frisch dest. *Olivenölsäuremethylester* verwendet, welche in Ggw. von 0,1—0,2% Antioxygen bei 97,5° mit einem Luftstrom behandelt wurden. Die Peroxydbest. ist schneller u. bequemer als die direkte Messung der O_2 -Absorption. — Nach Digerieren des Sojamehles mit verd. Säuren (2%/ig. Essigsäure in W. oder Aceton) lassen sich etwa 10% mit CH_3OH extrahieren. Der in k. Aceton lösl. Teil des Extraktes (etwa 2% des Mehles) ist eine viscoso gummöse Substanz mit antioxygener Wirkung. In einer Konz. von 0,2% hatte die Substanz eine merklich verzögernde Wrkg. auf die Oxydation der Fettsäureester. In den physikal. u. chem. Eigg. entsprach diese Substanz den von OLCOTT u. MATILL aus dem Unverseifbaren von Weizenkeim-, Baumwollsaat- u. Palmöl isolierten Stoffen. Das Sojaöl selbst enthält nur etwa 2—3% der im Schrot enthaltenen Antioxygenmenge. Die Substanz rührt weder von der Cellulose, noch von organ. P-Verbb. her. (J. Soc. chem. Ind. 56. Trans. 23—26 T. Jan. 1937. Liverpool, Univ.) SCHÖNFELD.

N. I. Kosin und **F. M. Fridljanskaja**, *Die Veränderungen des Sonnenblumensamenöls unter dem Einfluß der photochemischen Energie.* Unters. von bei natürlichem Licht u. bei Bestrahlung mit der Quarzlampe unter verschied. Bedingungen aufbewahrtm Sonnenblumenöl. In Ggw. von W., Luft u. Licht 24 Jahre gelagertes Sonnenblumenöl hatte folgende Kennzahlen: D_{15}^{15} 1,0187, $n_D^{20} = 1,4878$, SZ. 57,6, VZ. 168,9, JZ. 58,4, AZ. 58,4, F. 21°, SCHIFF-Probe negativ. 7 Jahre im Dunkeln verschlossen aufbewahrtm Sonnenblumenöl blieb nahezu unverändert. Ein 7 Jahre in Ggw. von Licht, W. u. Luft aufbewahrtm, sterilisiertes Öl hatte D_{15}^{15} 1,0500, $n_D^{20} = 1,4836$, F. 19,5°, SZ. 106,1, VZ. 260,1, AZ. 50,2, JZ. 80,0, positive SCHIFF-Rk., RMZ. 10. Bei UV-Bestrahlung erfährt die D. u. der n_D des Öles eine Zunahme, die VZ. nimmt etwas zu; die JZ. nahm nach 6-std. Bestrahlung etwas ab, die AZZ. nahmen zu. (Oel- u. Fett-Ind. [russ.: Massloboino-shirowoje Djelo] 12. 529—33. Nov. 1936.) SCHÖNFELD.

M. S. Elgort und **N. W. Ionowa**, *Über die Laugenraffination von Baumwoll-samenöl.* Die Feststellung, daß ein Gossypolzusatz die Entsäuerung von Baumwollsaatöl mit NaOH erleichtert, veranlaßte zur Prüfung des Verh. von Phenolen bei der Raffination des Öles. Es zeigte sich, daß ein Zusatz von bis 0,3% *Phenol* die Raffi-

nation des Öles erleichtert; der Phenolzusatz führte zu einem helleren Neutralöl u. einer besseren Ölausbeute. (Oel- u. Fett-Ind. [russ.: Massloboino-shirowoje Djelo] 12. 548—49. Nov. 1936.) SCHÖNFELD.

L. K. Koshewnikow und **W. Je. Gilburg**, *Zur Frage der Gossypolgewinnung*. Die bekannten Methoden wurden zu einem Verf. kombiniert, welches bessere Gossypol-ausbeuten sichert. Als Grundlage dient die Methode von CLARK (Herst. des äther. Gossypol-extraktes u. Ausfällung des Gossypolacetats). Zur Entfettung wird die zerkleinerte Baumwollsaat kalt nach KARRER ausgepreßt. Zur Hydrolyse des Gossypol-acetats nach CLARK wurde W.-Dampf im Vakuum bei 50° (Fl. 30—33°) eingeleitet, wobei ein orangefarbenes helles Gossypol erhalten wurde. Die Hydrolyse ist auch in der Kälte möglich. (Oel- u. Fett-Ind. [russ.: Massloboino-shirowoje Djelo] 12. 545—46. Nov. 1936.) SCHÖNFELD.

W. Gilburg, *Gewinnung von Gossypolhexapalmitat*. Der Ester wurde durch Einw. von Palmitylchlorid auf Gossypol hergestellt. Zu 1 g Gossypol in 20 cm Pyridin gibt man Palmitylchlorid u. läßt 1½ Stdn. stehen. Dann behandelt man das Gemisch mit 300 cm reinem CH₃OH u. kryst. die ausgeschiedene schmierige M. aus Bz.-Aceton, Bz.-CH₃OH u. Bz.-A. bei —10°. Gossypolhexapalmitat ist fast unlöslich in Alkoholen, rotl. in konz. H₂SO₄. Wird durch 40%ig. wss. Lauge in der Wärme nicht hydrolysiert; alkoh. Lauge spaltet den Ester in der Wärme. F. 40—42°. (Oel- u. Fett-Ind. [russ.: Massloboino-shirowoje Djelo] 12. 546—47. Nov. 1936.) SCHÖNFELD.

Giorgio Balbi, *Traubenkernöl*. Zusammenstellung der Schrifttumskenntnisse über den Ölgeh. der Traubenkerne, die Gewinnung des Öles u. seine Kennzahlen. (Olii mineral., Olii Grassi, Colori Vernici 17. 29—32. 31/3. 1937.) GRIMME.

J. Maille de Girves, *Eine wichtige Fettquelle. Das Fett der Traubentrestre*. Zus. u. Kennzahlen nach MARGAILLAN. (Bull. Ass. Chimistes 54. 140—46. Febr. 1937. Perpignan, Distillerie Coopérative du Haut-Vernet.) GROSZFIELD.

E. Fred. Heyerdahl, *Walölgewinnung*. Für das Auskochen des Walfettes kommen drei Methoden in Frage: 1. das Auskochen mit W.-Dampf; 2. die sogenannte App.-Kochung mit kombinierter mechan. u. Dampfbehandlung; 3. das Auskochen in HARTMANN-App., in denen das Rohmaterial in rotierenden Kochtrommeln bei erhöhter Temp. u. unter erhöhtem Druck behandelt wird. Angaben über den Dampfverbrauch der Fettkochung. — Vf. deutet ein neues Vakuumverf. an, durch das eine restlose Ausnutzung der gesamten Walbestandteile ermöglicht wird. (Tekn. Ukebl. 84. 245—48. 20/5. 1937.) DREWS.

Lottermoser, *Neue Wege der Seifenherstellung*. Bericht über den Ausgleich geringerer Fettsäuregehh. in Seifen durch Zusatz von Wasserglas, Calcium, Tylose, Stärke u. dgl. u. Angabe über Wert u. Verh. im Waschprozeß. Hinweis auf Fettalkohol-sulfonate, gehärtete Trane, die Oxydation von Erdöl-KW-stoffen u. Fettrückgewinnung aus Abwässern. (Rundschau techn. Arb. 17. Nr. 18. 3—4. 5/5. 1937. Dresden.) NEU.

Hans-Joachim Henk, *Kosmetische oder überfettete Seifen*. Nach Ansicht des Vf. sind die vollkommen neutralen Seifen vom kosmet. Standpunkt aus wertlos, weil eine solche Wrkg. nur von Seifen erwartet werden kann, die in wss. Lsg. hydrolysieren. Aus Öl- u. Cocosöl-fettsäure lassen sich keine einwandfreien kosmet. Seifen herstellen, da diese für die Hautreinigung ungeeignet sind. Seifen aus ölsäurefreiem Stearin machen eine Ausnahme. Als Fettansatz für kosmet. Seifen wird ein Gemisch aus 88—99% Olivenöl, Rindertalg oder Schweinefett empfohlen; der Anteil an Cocosöl soll 10% nicht übersteigen. Das freie Alkali soll größer als 0,03%, NaOH aber nicht höher als 0,05% sein. Der Kochsalzgeh. soll höchstens 0,05% NaCl betragen. Angabe geeigneter alkalibeständiger Riechstoffe u. Überfettungsmittel. (Seifensieder-Ztg. 64. 265. 14/4. 1937.) NEU.

P. Rufinski, *Vergleichende Beurteilung einiger Eigenschaften von Kern- und Leimseifen*. Eine Kernseife (68% Sonnenblumenhartfettsäuren, 18% Harz, 14% Naphthensäuren) u. eine Leimseife (60% Hartfettsäuren, 28% Harz, 12% Naphthensäuren) wurden auf Härte u. Löslichkeit untersucht. Die Kernseife zeigte (STETZENKO-App.) doppelte Härte im Vgl. mit Leimseife. Die Löslichkeit war bei der Leimseife doppelt so groß wie bei der Kernseife. (Oel- u. Fett-Ind. [russ.: Massloboino-shirowoje Djelo] 12. 588—90. Dez. 1936.) SCHÖNFELD.

A. Lottermoser und **Helmuth Flammer**, *Über die Dispergierung von Kalkseifen mittels anionaktiver Fettstoffe*. Vf. untersuchen die dispergierende Wrkg. von homologen Alkylnatriumsulfaten, Igepon T, Na-Oleat u. -Laurat auf Ca-Salze verschiedener Fettsäuren. Die stärkste Wrkg. zeigt bei den homologen Alkylnatriumsulfaten das

Duodecylsalz auf Ca-Laurat, das Tetradecylsulfat auf Ca-Stearat. Ca-Oleat erfordert etwa die gleichen Mengen an Dispergiermittel wie Ca-Stearat. Als best. geeignet hat sich Igepon T u. von den fettsauren Salzen vor allem Na-Oleat erwiesen, während Na-Laurat als Dispergens nur schlechte Wrkg. besitzt. Die Ergebnisse finden eine geeignete Erklärung unter Heranziehung der MCBAINschen Theorie vom Verteilungszustand koll. Elektrolyte in wss. Lösungen. Temp.-Erhöhung hat daher infolge Verschiebung des MCBAINschen Gleichgewichts nach dem Gebiete kleinerer Teilchen eine Verlagerung des Wrkg.-Optimums nach geringeren Konz. u. Salzen mit höherem Mol.-Gew. zur Folge. Messungen der Wasserstoffionenz. in Mischflotten von Kalkseife u. Dispergiermittel, die mit der Antimonlektrode durchgeführt sind, ergeben eine Zunahme der $[OH']$ bei steigender Konz. an Dispergiermittel. Die Ursache ist in der Hydrolyse mol.-disperser Kalkseifenanteile u. der hydrolyt. Adsorption des Dispergiermittels durch die Kalkseifenteilchen zu suchen. Zwischen Dispergierwrkg. u. hydrolyt. Adsorption bestehen jedoch keine quantitativen Parallelen. Während für die hydrolyt. Adsorption anscheinend die ion. Micelle verantwortlich ist, ist die Dispergierung der Kalkseifen auf die Bldg. von Anlagerungsverb. von Kalkseife u. hochakt. Moll. u. Koll.-Teilchen mit optimaler Ladungsdichte zurückzuführen, wodurch erstere eine stark negative Ladung erhalten. Waschverss. unter Benutzung einer Standardanschmutzung von entschlichtetem Baumwollgewebe ergeben eine zusätzliche Steigerung der Waschkraft der anionakt. Fettstoffe zusammen mit Kalkseife, die auf den Einfl. der dispergierten Kalkseife zurückzuführen ist. Mit Igepon T werden bei diesen Verss. in allen untersuchten Fällen schlechtere Ergebnisse erzielt als mit den gesätt. Alkylnatriumsulfaten. Es werden Anregungen gegeben für geeignete Zusammenstellungen aus Seife u. Dispergiermittel für die Praxis der Wäscherei. (Kolloid-Beih. 45. 359—412. 10/4. 1937. Dresden, Techn. Hochschule, Inst. f. Kolloidchem.) ERBR.

H. P. Kaufmann, *Gemeinschaftsarbeit der DGF.* 4. Mitt. *Die Hydroxylzahl.* (Vgl. C. 1937. I. 2708. 3426. 4878.) Vorschlag zur Best. der Hydroxylzahl nach der von NORMANN u. SCHILDKNECHT (C. 1934. I. 149) angegebenen Methode. (Fette u. Seifen 44. 150—53. April 1937. Münster i. W.) NEU.

Francesco Torrisi, *Über die Möglichkeit einer leichten Erkennung von Speisensansaöl.* Die früher übliche Meth. des Nachw. von CS₂ als Charakteristikum für Sansaöl kommt zur Zeit nicht mehr in Frage, da jetzt andere Extraktionsmittel zur Verwendung kommen. Nach eingehenden Verss. mit garantiert unverseiltem Sansaöl läßt sich dieses leicht nachweisen durch n_D (63,3° bei 25°) u. durch die BELLIERsche Rk., welche schon bei einem Geh. von 10% Sansaöl in Olivenpreßöl ein dem Erdnußöl ähnliches Resultat gibt. (Olii mineral., Olii Grassi, Colori Vernici 17. 32—33. 31/3. 1937. Ragusa.) GRIMME.

G. Knigge, *Fettsäurebestimmung in Tyloseseifen.* Seifen, die Tylose enthalten, lassen sich nicht nach der üblichen Arbeitsweise auf ihren Geh. an Gesamtfettsäuren untersuchen. Zur qualitativen Prüfung wird die Seife in heißem W. gelöst u. mit verd. HCl angesäuert (Methylorange). Wenn sich beim Erwärmen im W.-Bad keine klare Fettsäureschicht abscheidet, sondern eine weiße krümelige M., dann ist vermutlich Tylose vorhanden. Bei der quantitativen Best. werden 3—5 g Seife in einem Rundstehkolben von 150 cm u. 60 cm HCl (10%ig) 1 Stde. am Rückflußkühler erhitzt. Nach dem Abkühlen wird das Sauerwasser in einen Scheidetrichter filtriert, der Kolben wiederholt mit W. ausgespült, wobei alle Tylose auf das Filter gelangt. Das Filter wird bei 100° getrocknet. Der im Kolben verbliebene Fettsäurekuchen wird in Ä. gelöst u. das trockene Filter mit Ä. ausgewaschen. Die Weiterverarbeitung erfolgt dann nach der Vorschrift der deutschen Einheitsmethoden. (Seifensieder-Ztg. 64. 208—09. 24/3. 1937. Dresden.) NEU.

N. Spasskij, *Die neue Methode der Bestimmung von Fettsäure in gefüllten Seifen.* Nach krit. Besprechung der bisher bekannten Methoden zur Best. des Fettsäuregeh. in mit Ton, Kaolin u. dgl. gefüllten Seifen empfiehlt Vf. folgende Verff., die schneller zum Ziele führen u. nur geringen Reagenzienverbrauch erfordern: I. Ä.-Extraktionsmeth. aus alkoh.-wss. Lsg.: 5—8 g klein geschnittene Seife werden mit 80 cm eines Gemisches (I), bestehend aus 60 Teilen A. 96%ig., 35 W. u. 5 konz. HCl auf 60—70° erwärmt. Nach Abscheidung der Fettsäuren wird in einen Scheidetrichter übergeführt u. das Gefäß mit 20 cm I u. Ä. nachgewaschen. Die wss.-alkoh. Lsg. wird zweimal mit 50 cm u. einmal mit 30 cm Ä. ausgeschüttelt, die vereinigten Ä.-Auszüge werden mit 10%ig. NaCl-Lsg. neutral gewaschen, die Waschwässer mit 50 cm Ä. ausgezogen u. ebenfalls neutral gewaschen. Die vereinigten Ä.-Auszüge

werden mit Na_2SO_4 getrocknet, filtriert usw. — **II. Kuchen meth.:** Zum Zerlegen der Seife wird ein Gemisch aus 4 Teilen A., 6 W. u. 2 HCl (D. 1,19) verwendet. Auf 5—10 g Seifen werden 80—100 ccm des Gemisches angewendet. Nach kurzem Aufkochen kühlt man das Gefäß in k. W. ab. Der nach dem Erstarren gebildete Fettsäurekuchen wird mit einem Glasstab durchgedrückt u. der suspendierte Ton durch ein dichtes Kupfernetz filtriert. Mitgerissene Fettsäurekügelchen werden mit heißem W. vom Netz in das Glas zurückgewaschen, dann werden 100 ccm heißes W. zugegeben, das Gemisch wird aufgeköcht, abgekühlt u. das W. abgegossen, wie vorst. beschrieben. Der Fettsäurekuchen wird mit Filtrierpapier abgetrocknet u. in einer Porzellanschale geschmolzen, erneut abgetrocknet u. gewogen. Bis zu einem Kaolinzusatz von 25% ergibt das Verf. gute Resultate. Beleganalysen im Original. (Seifensieder-Ztg. 64. 282—83. 21/4. 1937. Moskau.) **NEU.**

Mario Brambilla und Giorgio Balbi, Genua, *Umwandlung halbtrocknender Öle*, z. B. von Rüb-, Traubenkern- oder Tomatenöl in solche von leinöhlähnlichem Charakter. Die Öle werden unter Rühren u. bei Unterdruck (0,25 mm) in der Atmosphäre eines inerten Gases u. gegebenenfalls unter Zufügung von Trockenstoff auf 350° u. höher erhitzt. (It. P. 340 137 vom 22/2. 1936.) **SALZMANN.**

* **Imperial Chemical Industries Ltd.**, England, *An Vitamin A reiche Öle* erhält man durch Kurzweg-Hochvakuumdest., wobei man zuvor oder zwischendurch das Öl, z. B. Lebertran, einer unvollständigen Verseifung unterwirft. — Z. B. emulgiert man das Öl mit 5 Vol.-% W., erhitzt die Emulsion 7 Stdn. auf 95—100°, wäscht dann mittels verd. NaOH die freien Fettsäuren heraus, wäscht mit W. nach, schleudert u. dest. das Öl. — Vgl. E. P. 452 442; C. 1937. I. 232. (F. P. 811 920 vom 19/10. 1936. ausg. 26/4. 1937. E. Prior. 19/10. 1935. E. P. 464 395 vom 19/10. 1935. ausg. 13/5. 1937.) **ALTPETER.**

Umberto Re, Mailand, *Seife*. Eine koll. Lsg. von Alkaliphosphaten u. Stärke wird Toiletteseifen einpielt oder fl. Seifen zugesetzt. (It. P. 339 408 vom 15/2. 1936.) **MÖLLERING.**

Soc. An. Mira-Lanza, Seifen- und Kerzenfabrik, Genua, *Herstellung trockener Seife*, dad. gek., daß man geschmolzener Seife eine entsprechende Menge wasserfreie oder nahezu wasserfreie Seife zusetzt. (It. P. 306 372 vom 26/4. 1932.) **MÖLLERING.**

Refining Inc., Reno, Nev., V. St. A., *Seifenpulverherstellung*. Öle oder Fette einerseits u. Ätzlaugen andererseits werden unter Druck im strömenden Zustand in bestimmten Verhältnis miteinander gemischt u. vor dem Zerstäuben im Spritzturm in einer Heizschlange gemeinsam einer Wärmebehandlung derart unterworfen, daß ein Seifenpulver jeden gewünschten Feuchtigkeitsgrades erhalten werden kann. Vorrichtung. (E. P. 458 600 vom 28/6. 1935. ausg. 21/1. 1937. A. Prior. 2/7. 1934.) **WOLFF.**

XVIII. Faser- u. Spinnstoffe. Holz. Papier. Cellulose. Kunstseide. Linoleum usw.

C. L. Moore, *Kautschukrüstung in der Kunstseideherstellung*. Angaben über die Vorteile von Ebonitüberzügen auf Metall. (Silk and Rayon 11. 356—57. April 1937.) **SÜVERN.**

H. Günther, *Harn, Schweiß und Textilerzeugnisse*. Histor. über Verwendung von *Urin in der Textiltechnik*, Chemie u. Medizin. Schädigungen von Textilien durch *Urin*. *Menschlicher Schweiß* u. seine Zus.; Schweißechtheitsprüfungen. Schädigungen durch *Schweiß* an Wolle, erschwerter Seide usw. Hydrolyt. Spaltung des *Schweißes* in CO_2 u. NH_3 als Hauptursache der Schäden. (Dtsch. Färber-Ztg. 73. 245—47. 30/5. 1937.) **FRIEDEMANN.**

Nikolai, *Die Dekatur*. Die Dekatur trägt je nach der Art ihrer Nachbehandlung wesentlich zur Glanzherzeugung u. Fixierung des durch die Appretur geschaffenen Zustandes der Ware bei, sie läßt sich auch so leiten, daß dem Wollhaar die Möglichkeit gegeben wird, aus der einheitlichen gleichgerichteten Faserlage wieder hervorzutreten u. unter geringerem Glanz einen volleren Griff der Ware zu erzeugen. Die Naß- u. Trockendekatur in ihren verschied. Ausführungsformen u. die dadurch erzielten Wirkungen sind besprochen. (Kleppzigs Text.-Z. 40. 287—92. 12/5. 1937.) **SÜVERN.**

Asu Vendor, *Zur Imprägnation von Geweben*. Anweisungen für ein- u. zweibadiges Imprägnieren, wobei auf das verschied. Verh. von Wolle u. pflanzlichen Geweben hingewiesen ist. Für die Benetzung des zu imprägnierenden Stoffes wird ein neuer-

dings in den Handel gekommenes, nicht näher gekennzeichnetes Prod. empfohlen, das an keine Temp.-Grenzen gebunden ist, wiederholtes Kochen ohne Anzeichen von Zers. verträgt u. bes. für die Schwerimprägnierung von Bedeutung ist. (Mschr. Text.-Ind. 52. 120—22. 143—44. Mai 1937.) SÜVERN.

Karl Micksch, *Flammenschutz für Kunstseide*. In Zeitschriften u. der Patentliteratur niedergelegte Vorschläge sind besprochen. BICKEL hat Quellstärke zur Erhöhung der Haltbarkeit zum Imprägnieren benutzter Salze vorgeschlagen. (Kunstseide u. Zellwolle 19. 171—73. Mai 1937.) SÜVERN.

Haller, *Über die Einwirkung von Dampf verschiedener Spannung auf das Verhalten von Baumwolle gegenüber Reagenzien und Farbstoffen*. Rohe u. gebleichte Baumwolle ergab schon bei kurzem Dämpfen in ungespanntem Dampf eine entschiedene Beeinflussung der Farbaufnahmefähigkeit der Faser gegenüber bestimmten Farbstoffen, bes. Indigo. Die Faser quillt, der Quellungszustand bleibt auch nach dem Aufenthalt in der Dampfatmosphäre erhalten u. übt auf die Fixierung des in koll. Form in der Küpe vorhandenen Leukofarbstoffes Einfl. aus. Beim Behandeln mit gespanntem Dampf während etwa 1 Stde. wandern bestimmte Nichtcellulosen, vermutlich Pigmente aus der Cuticula u. gelangen im Faserlumen zur Ruhe. (Kleppzigs Text.-Z. 40. 273—75. 12/5. 1937. Riehen.) SÜVERN.

—, *Bleichen und Färben von Roßhaar und Schweineborsten*. *Roßhaar*: Waschen bei 36° mit Seife u. NH₃, Schwefeln im feuchten Zustand, Spülen u. vorsichtig trocknen. Färben mit Beizenfarbstoffen. *Schweineborsten*: Befreiung von Schmutz u. Fleischresten, Waschen mit Seife u. NH₃, Bleichen mit NaHSO₃ oder mit H₂O₂ u. Färben. Für Braun genügen Beizenfarbstoffe, für Schwarz empfiehlt sich *Campeche auf Cr-Cu-Beize*. Nach dem Färben wird mit Olivenölseife u. etwas Olivenöl geseift. (Rev. gén. Teinture, Impress., Blanchiment, Apprêt 15. 237—39. April 1937.) FRIEDEMANN.

Ellery H. Harvey, *Übersicht über die U. S. A.-Patente über Seidenerschwerung*. (1915—1935). (Amer. Dyestuff Reporter 26. 179—80. 198—99. 5/4. 1937.) SÜVERN.

C. J. Frosch, *Die Adsorption von Wasserdampf an den Einzelelementen von Kern- und Splintholz einer amerikanischen Kiefernart*. Bei einer Temp. von 37,8° werden Holzproben (Kernholz u. die verschied. Teile von Jahresringen des Randholzes) in einer sorgfältig evakuierten App. verschied. Dampfdrucken ausgesetzt u. die W.-Aufnahme der Proben, die an Quarzspiralen aufgehängt waren, bestimmt. Vf. erhält hierbei Adsorptionskurven nach Art von Hysteresisschleifen, die zeigen, daß die W.-Aufnahme bei gleichem Dampfdruck verschied. ist, je nachdem ob bei zunehmendem oder abnehmendem W.-Dampfdruck gemessen wird. Die Kurven zeigen bei geringen W.-Dampfdrucken gut übereinstimmenden Verlauf, dagegen bei höherem W.-Geh. Abweichungen in dem Sinne, daß das im Frühjahr angesetzte Holz bei weitem die größte W.-Aufnahmefähigkeit aufweist. Verss. mit Kernholz, das mit Bzl. extrahiert wurde, zeigten, daß die benzollösl. Stoffe (Harz u. a.) zur W.-Adsorption keinen nennenswerten Beitrag liefern. (Colloid Symposium Monogr. 12. 131—42. 1936. Summit, N. J., Bell Telephone Laboratory.) K. HOFFMANN.

Kullmann, *Holzhaute, ein neuer, sparsamer Werkstoff*. Holzhaute ist ein sehr dünnes Furnier von $\frac{1}{10}$ — $\frac{1,5}{10}$ mm Stärke, das aus jeder Holzart hergestellt werden kann, u. einseitig oder beiderseitig mit transparentem Gewebebelag versehen ist. Holzfasertafeln erhalten durch Aufpressen der Holzhaute erhöhte Festigkeit. (Holztechn. 17. 151—52. 5/5. 1937.) SCHEIFELE.

Clarence J. West, *USA-Patente über Papierfabrikation*. Patentzusammenstellung. (Paper Trade J. 104. Nr. 17. 31—34. 29/4. 1937.) FRIEDEMANN.

—, *Die Behandlung von Papierfabrikabwässern*. Beschreibung einer Anlage der CROXLEY MILLS von JOHN DICKINSON & Co., LTD. Das Wesentliche an dem neuen Reinigungsverf. ist die Verwendung von FeSO₄ in einer Menge von 30:1 Million u. von Alkali, 60:1 Million, wodurch verbesserte Flockung u. ein Abwasser von geringem O-Bedarf erreicht wurde. Beschreibung der nötigen Absatzbecken, Filter u. Pumpen. (Ind. Chemist chem. Manufacturer 13. 181—85. Mai 1937.) FRIEDEMANN.

Léon Demy, *Das Molybdän in der Papiermacherei*. (Papeterie 59. 309—10. 10/4. 1937. — C. 1937. I. 4559.) FRIEDEMANN.

Fritz Hoyer, *Asphalitierte Altpapiere*. Besprechung der verschied. Sorten von „ge-teerten“ Altpapieren, nämlich der imprägnierten u. gestrichenen Teerpapiere, der asphalitierten Papiere u. der Bitumenpapiere. Nur die letzteren lassen sich ohne größere Schwierigkeiten wieder verarbeiten. (Wbl. Papierfabrikat. 68. 337—39. 1/5. 1937.) FRIEDEMANN.

Irene K. Buckland, George H. Tomlinson jr. und Harold Hibbert, *Das Auftreten von Acetovanillon in roher Sulfitablaue aus Coniferenhölzern*. Bei der alkal. Behandlung roher Sulfitablaue wurde Acetovanillon (3-Methoxy-4-oxycetophenon) festgestellt. F. 114,5°. — *Semicarbazon*, F. 165,5—166°. (J. Amer. chem. Soc. 59. 597. März 1937. Montreal, Mc Gill Univ.) CARO.

Alan Bell, W. Lincoln Hawkins, George F. Wright und Harold Hibbert, *Das Vorkommen von Aceton und Syringaldehyd als Abbauprodukte von Ligninsubstanzen*. Vff. erhalten durch stufenweise Oxydation u. durch Ozonisierung von Ameisensäure-tannennlignin Aceton. Durch alkal. Behandlung von Sulfitablaue aus Birkenholz wird Syringaldehyd erhalten, F. 111,5—112°. *Semicarbazon*, F. 185—186°. (J. Amer. chem. Soc. 59. 598. März 1937. Montreal, Mc Gill Univ.) CARO.

H. L. Bredée, *Die künstlichen Textilfasern aus Cellulose (Kunstseide und Zellwolle)*. Nach einer Einleitung über Begriffserklärung u. Einteilung der künstlichen Faserstoffe aus Cellulose bespricht Vf. die Ausgangsprod. Zellstoff u. Baumwoll-Linters. Die Auffassungen über den strukturellen Aufbau der Cellulose (Mizellartheorie, Röntgenographie, Viscositätsproblem) werden erörtert, u. anschließend werden die Fabrikationsverf. für Kunstseide besprochen, wobei dem Viscoseprozeß bes. Beachtung gewidmet ist. Anschließend an die Besprechung der Herst. der Spinnlsgg. (Nitro-, Kupfer-, Viscose- u. Acetatseide) wird auf die Besonderheiten des techn. Spinnvorgangs näher eingegangen. An eine kurze Betrachtung über die Nachbehandlung schließt sich eine Aufzählung der chem., morpholog. u. physikal., bes. der opt. Eigg. der Kunstseide. In einem zweiten Teil wird die Technologie der Zellwolle kurz umrissen u. ihre Verwendungsmöglichkeiten gestreift. (Chem. Weekbl. 34. 296—305. 24/4. 1937.) LUTZ.

T. Tomonari und S. Nagai, *Über den inneren Bau von Kunstfasern*. Es wurde die Längenänderung unter verschied. Spinnbedingungen hergestellter Viscoseseiden beim Benetzen u. Trocknen bestimmt u. mit der Krystallitorientierung (vgl. Go u. Kubo, C. 1937. I. 4040) u. den mechan. Eigg. verglichen. Fadenlänge, Parallelitätsgrad u. Bruchfestigkeit durchlaufen ein von der Viscosereife abhängiges Minimum bzw. Maximum, das Minimum der Fadenlänge tritt etwas später auf als das Maximum des Parallelitätsgrades u. der Festigkeit. In allen Fällen wird die Fadenlänge mit zunehmender Streckung immer verringert, während Parallelitätsgrad u. Festigkeit zunehmen. Beim Spinnen wenig gereifter Viscose wirkt die Streckung auf die Fadenverfestigung nur schwach, bei zu weit gereifter Viscose kann der bereits regenerierte Teil des Fadens durch Streckung beschädigt werden. Viscose von der Chlorammonreife 9 ergibt die besten Resultate. (Cellulose Ind. 13. 21—24. April 1937. [Nach dtsh. Ausz. ref.]) SÜVERN.

C. L. Moore, *Mattkunstseide*. (Vgl. C. 1936. II. 3491. 1937. I. 2710.) Beim Mattieren mit BaSO₄ ist Ba(OH)₂ vorteilhafter als BaCl₂. Bei der Verwendung von *Dullit W* der I. G. FARBENINDUSTRIE AKT.-GES. wird unlösl. Al-Phthalat auf der Faser niedergeschlagen. Oberflächenakt. Ionen finden bei den Radiummatten Anwendung. (Rayon Text. Monthly 18. 183—84. März 1937.) SÜVERN.

—, *Die Herstellung künstlicher Wolle*. Kurze Angaben über die Herst. von *Lanital*. (Ind. Chemist chem. Manufacturer 13. 186—88. Mai 1937.) FRIEDEMANN.

Paul-August Koch, *Neue Zellwollen und ihre Querschnittsbilder*. II. (I. vgl. C. 1937. I. 2500.) Weitere Querschnittsbilder u. tabellar. Übersicht über die deutschen Zellwollfabrikate, ihre Einzelfasertiter u. Schnittlängen. (Klepszigs Text.-Z. 40. 284—86. 12/5. 1937.) SÜVERN.

Paul-August Koch, *Kampf gewissen „Schwierigkeiten“ bei der Verarbeitung von Zellwolle!* Eine Normung der Zellwolle ist noch nicht angezeigt. Einige an den Spinner u. Weber zu stellende Forderungen sind näher begründet. (Klepszigs Text.-Z. 40. 298—99. 12/5. 1937.) SÜVERN.

S. Urban, *Walken und Filzen in bezug auf Zellwolle*. Nach Besprechung der für das Filzen von Wolle aufgestellten Theorien u. der durch die Eigg. der Wolle bedingten Vorgänge werden die bei Zellwolle möglichen Erscheinungen besprochen. Zellwolle hat noch keine Filzeigg., sie kann nicht wandern, beim Walken von Wolle-Zellwollgemischen strebt die Wolle nach außen, die Zellwolle verschwindet von der Oberfläche, bei Beimischungen von 20—30% Zellwolle zur Wolle sieht man von der Zellwolle überhaupt nichts mehr, sie bildet nur noch den Fadenkern. Das wirkt sich nach verschied. Richtungen günstig aus. (Kunstseide u. Zellwolle 19. 147—49. 174—78. Mai 1937.) SÜVERN.

E. Becker, *Geschichtete Kunststoffe auf der Grundlage von Cellulose und Holz*. Vortrag über Pergamentpapier, Vulkanfaser, Lignosol u. vergütetes Holz. (Plast. Massen Wiss. Techn. 7. 110—12. 145—47. 182—85. Juni 1937. Troisdorf.) W. WOLFF.

Joseph Rièrè, *Analysen und Versuche in der Textilindustrie*. Allg. über Arbeiten im Textillaboratorium. Analyse von Hypochlorit u. von NaHSO₃. (Rev. gén. Teinture, Impress., Blanchiment, Apprêt 15. 215—21. April 1937.) FRIEDEMANN.

Moll, *Ein neuer Feuchtigkeitsmesser für Holz*. Beschreibung des Hygrometers von DUNLAP, bei welchen das sonst übliche Haar durch ein Stückchen Goldschlägerhaut ersetzt ist. Der App. (näheres im Original) wird in ein geeignetes Bohrloch des Holzes eingeführt. Die durch den W.-Geh. bewirkte Verkürzung bzw. Verlängerung der Goldschlägerhaut wird auf eine Zeigervorr. übertragen. (AWF-Mitt. 19. 40. April 1937. Berlin.) GRIMME.

Stephen R. H. Edge, *Wissenschaftliche Kontrolle in der Papiermacherei*. Allg. Besprechung der wissenschaftlichen Möglichkeiten u. Notwendigkeiten im Papierfach. Es werden besprochen: Bekämpfung von Harzpechschwierigkeiten, Messung des Weißgeh. u. der Farbe von Papieren, Aufklärung des Leimungsvorgangs, Kontrolle des Säuregeh. von Papieren, Messung der elektr. Leitfähigkeit der wss. Auszüge von Papier, analyt. Überwachung der Cellulosen u. der Hilfsstoffe, Papierfärberei, Herst. von undurchsichtigen Dünnpapieren mit TiO₂ als Füllstoff, Studien über Beziehungen zwischen Papier u. Druckfarbe. Praxis der Fabrikationskontrolle: Prüfung von Zellstoff, Esparto u. Lumpen, Kontrolle der Mahlung, Prüfung von Harzleim, Stärke, Pigmenten, Farb- u. Füllstoffen, pH-Kontrolle bei der Alanzungabe, techn. Kontrollen des Papiermaschinenlaufs u. Kontrolle des Fabrikationswassers. Sonderunters. für Spezialpapiere. (Wld. Paper Trade Rev. 107. Techn. Suppl. 20—25. 21/5. 1937.) FRIEDE.

I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges., Deutschland, *Quaternäre Stickstoffverbindungen* (I). Aus am N der Aminogruppe durch KW-stoffreste disubstituierten u. vorteilhaft auch am N der Amidgruppe substituierten Aminoacylamiden, die z. B. aus sek. Aminen u. im Säurerest halogenierten Säureamiden erhältlich sind, u. halogenierten Carbonsäuren, ihren Salzen oder funktionellen Abkömmlingen werden die als *Textilhilfsmittel* verwendbaren I erhalten. Die Umsetzung kann mit oder ohne W. bzw. organ. Lösungsm. bei etwa 30—120° erfolgen. — 337 Teile *Dimethylaminoacetyloctodecylamid* (II) ergeben mit 110 *Methylchloracetat* 2 Stdn. auf 95—100° u. 2 Stdn. auf 110 bis 120° erhitzt quantitativ das *Methylesterchlorid des N-Dimethyl-N-acetyloctodecylamidbetains* als in W. klar lösl. Pulver. Ähnliche Stoffe erhält man z. B. aus *Dimethylaminoacetylbutylamid* u. *Äthylchloracetat*, *Dimethylaminoacetyloctylamid* u. *Na-Chloracetat*, *Diäthylaminoacetyldodecylamid* u. *Methylbromacetat*, aus II u. *Chloracetyldodecylamid*, aus II u. *Dodecylchloracetat*. (F. P. 811 807 vom 10/10. 1936, ausg. 23/4. 1937. D. Prior. 10/10. 1935.) DONAT.

„**Unichem**“ **Chemikalien Handels-Akt.-Ges.**, Zürich, Schweiz, übert. von: **Walther Schrauth**, Berlin-Dahlem, *Schmälzmittel*, bestehend aus *Estern der Phosphorsäure mit aliph. Alkoholen mit mindestens 8 C-Atomen im Mol.*, wie *Decyl- oder Oleinalkohol* oder den *Schwefelsäureestern dieser Ester*. Im allg. können diese Prodd. als Ersatz für *Klaenöl* bei der Behandlung von *Textilfasergut* u. auch von *Leder* dienen. (A. P. 2 079 228 vom 18/7. 1932, ausg. 4/5. 1937. D. Prior. 17/7. 1931.) R. HERBST.

Pfeifer & Langen, Deutschland, *Schlichte- und Appreturmittel*. Als solche werden *Pektine* verwendet, die aus *Rüben* durch Extraktion mit wss. SO₂ oder wss. Lsgg. von *Sulfiten* nach einer vorherigen erschöpfenden Extraktion mit etwa 50—55° warmem W. erhältlich sind. (F. P. 811 874 vom 16/10. 1936, ausg. 24/4. 1937. D. Prior. 16/10. 1935 u. 4/5. 1936.) R. HERBST.

Patent Co. Ltd., Liechtenstein, *Appretur- und Schlichtemittel*, bestehend aus dem *Stärkeumwandlungsprod.*, das durch Verkochen von *Stärke* mit sehr verd. Säuren bis zur Überführung in *Dextrose* u. *Dextrin*, Neutralisation u. nachfolgende Einw. von *Diastase* erhältlich ist u. im wesentlichen sich aus *Maltose*, *Dextrose* u. *Dextrin* zusammensetzt. (F. P. 810 688 vom 19/9. 1936, ausg. 26/3. 1937.) R. HERBST.

Giacomo Garbagnati & C. Accomandita Semplice, Monza, Italien, *Faden- und Gewebeappretur*. Man behandelt Textilien gleichzeitig oder nacheinander mit Voll- oder *Magermilch* u. CHO₂H; die Bäder erhalten zweckmäßig einen Zusatz von Citronen-, Essig-, Milchsäure bzw. deren Salzen, Tannin u. kleinen Mengen Cu-Acetat oder HgCl₂. (It. P. 338 400 vom 23/1. 1936.) SALZMANN.

Raduner & Co. Akt.-Ges., Horn, Bodensee, Schweiz, *Erhöhung der Festigkeit von wasser- und knitterfest imprägnierten Textilien*. Gewebe, welche mit Kunstharz, z. B. aus Harnstoff u. HCHO imprägniert worden sind, behandelt man $\frac{1}{4}$ Stde. mit 3,8%/ig. H₂SO₄ (bzw. HCl, Alaun, AlCl₃, (COOH)₂ oder HCOOH) von 40°, wäscht u. neutralisiert gegebenenfalls mit NH₄OH. (It. P. 337 023 vom 27/11. 1935. Schwz. Prior. 2/8. 1935.) SALZMANN.

Società Italiana Resine, Italien, *Knitterfestes Textilgut*. Das Fasergut wird mit wss. Lsgg. von Formaldehyd u. Phenol oder Harnstoff oder Thioharnstoff oder von wasserlös. Vorkondensationsprodd. dieser Stoffe getränkt u. danach einer Wärmehandlung unter Druck, etwa unter 3—6 at einer Temp. von 100—120° einige Zeit ausgesetzt. Der Druck wird durch Einpumpen von Luft oder einem anderen indifferenten Gas in das Behandlungsgefäß u. das darauffolgende Erwärmen hervorgerufen. Durch diese Arbeitsweise ist eine gleichmäßige, sehr wasch- u. bügelständige Knitterfestausrüstung bei Erhaltung der ursprünglichen Weichheit ohne Verringerung der Festigkeit der Faser erzielbar. (F. P. 808 028 vom 7/7. 1936, ausg. 27/1. 1937. It. Prior. 22/7. 1935. It. P. 339 865 vom 22/7. 1935.) R. HERBST.

Viktor Pollak, Wien, *Unentflammare und wasserdichte Gewebe*. Die Gewebe werden mit Lsgg. von arom. P-Verbb. wie Phosphorylchlorid (I) getränkt, vom Lösungsm. befreit u. schließlich mit Celluloseacetatlsgg. behandelt. Z. B. wird ein Gewebe mit einer Lsg. von I in Perchloräthan bei 50—60° 25—30 Min. behandelt, dann an der Luft getrocknet, worauf eine Lsg. aus 100 Teilen Aceton, 18 Celluloseacetat u. 5 Ricinusöl als Weichmachungsmittel aufgetragen wird. (Oe. P. 149 561 vom 7/10. 1935, ausg. 10/5. 1937.) R. HERBST.

Umberto Baruzzi und Vincenzo del Prato, Neapel, *Entholzen und Entbasten von Hanf, Flachs und Ramie*. 1. Vorbehandlung der Stengel mit 0,5—0,3%/ig. Na₂CO₃. NaHCO₃ oder Na₂B₄O₇-Lsg. von 70—90°. 2. Brechen bzw. Knicken der Stengel. 3. Lockern der Faserbündel in einem Bad nach 1. (Konz.: 1,5%/o). 4. Schwingen. 5. Bleichen in 1%/ig. Ca(ClO)₂-Lösung. 6. 2 Min. Behandlung in einem 70—90° warmen Bade enthaltend 0,2%/o CaCl₂ u. 0,2%/o Na₂CO₃. 7. Seifen der Fasern. 8. Verseiden in 0,5—1%/ig. HCl. (It. P. 338 432 vom 30/12. 1935.) SALZMANN.

Gavin Candlish Anderson, London, und **William Malcolm Dickson**, Dundee, Schottland, *Herstellung von Garnen, Schnuren, Tauen, Packleinen, Läufern und Teppichen aus Sisalhanf und anderen Hartfasern*. Man unterwirft völlig entrindete Sisalfaser oder ähnliche Hartfasern aus der Familie der Agaven bei gewöhnlicher Temp. u. atmosphär. Druck 24—45 Min. der Einw. einer schwach alkal. Lsg. (2—6° Twaddle), um sie feiner, weicher u. biegsamer zu machen. Nach der Alkalibehandlung wird gepreßt, dabei wird der Hauptteil des verwendeten Alkalis wiedergewonnen u. auch die weich gewordenen Pflanzengummen ganz oder teilweise von der Faser entfernt. Nach der Pressung kann noch eine Wäsche stattfinden u. nach der Wäsche kann nochmals gepreßt werden. (E. P. 458 310 vom 15/6. 1935, ausg. 14/1. 1937.) PROBST.

Francesco Pisani und Antonia De Riseis Gaetani, Neapel, *Entfettungs- und Reinigungsmittel für Rohwolle u. Gewebe*, bestehend aus einem schwach alkal. Extrakt von Lakritzenwurzel, der in 20%/ig. wss., nicht alkal. Lsg. bei 50—60° angewendet wird. Eine leichte Gelbfärbung der Stoffe wird mit 1%/ig. NH₃ von 60—70° entfernt. (It. P. 340 825 vom 27/2. 1936.) SALZMANN.

James V. Nevin, Aberdeen, Wash., V. St. A., *Kunstholz*. Zu Can. P. 358 487 (C. 1937. I. 4164) ist nachzutragen, daß man z. B. folgende harzbildende Gemische verwenden kann: 14 (Gewichtsteile) Harnstoff (I), 42 CH₂O-Lsg. (II), 0,4 m-Kresol (III), 1,8 Na₃AsO₄, 0,5 W. u. 0,2 Ba- oder Zn-Acetat oder 100 I, 100 III, 400 II u. 6 NaOH oder 500 III, 500 II, 300 Leinöl, 80 KOH, 30 A. u. 120 Wasser. (A. P. 2 068 926 vom 27/8. 1934, ausg. 26/1. 1937.) SARRE.

Olaus T. Hodnefeld und Warren W. Shartel, Los Angeles, Cal., V. St. A., *Imprägniermittel*. Um Holz u. a. poröse Stoffe wasserdicht u. feuersicher zu machen u. gegen Insekten zu schützen, stellt man sich zwei Lsgg. A u. B her, die dann im Verhältnis 50:1 warm gemischt werden, worauf das Holz mit der Mischung in üblicher Weise unter Anwendung von Vakuum u. Druck imprägniert wird. A besteht aus einer wss. Lsg. von (NH₄)₂SO₄, (NH₄)₃PO₄, H₃BO₃, Colemanit (Ca₂B₆O₄·3H₂O), NaF, Phenol, HgCl₂ u. ZnCl₂. B besteht aus einer ammoniakal. Lsg. von Ba(OH)₂, NH₄Al(SO₄)₂, SnCl₂, Cu-Na-Alginat, Benzaldehyd u. NaHCO₃. Durch Rk. der einzelnen Bestandteile miteinander entsteht in den Holzzellen ein krystallin. Niederschlag. (A. P. 2 073 634 vom 7/8. 1930, ausg. 16/3. 1937.) BEIERSDORF.

Behr-Manning Corp., übert. von: **Elmer C. Schacht**, Troy, N. Y., V. St. A., *Herstellung von Papier oder anderen Faserstoffbahnen* aus Fasermaterial aller Art, wie Jute, Hanf, Sisalfaser, Baumwolle, Leinen, Asbest, langfaserigem Holzstoff, gewöhnlichem Papierstoff, Kraftzellstoff oder α -Cellulose, gleichzeitig zusammen mit Korkgrieß u. einem Bindemittel. Als Bindemittel dienen z. B. Leim oder andere Eiweißbindemittel u. gegebenenfalls zusammen mit Glycerin unter Nachbehandlung mit einem Gerbmittel, wie Formaldehyd, Paraformaldehyd, Hexamethylentetramin oder $\text{Na}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$. Andere Bindemittel sind natürliche oder künstliche Harze oder Kautschuk, Bitumina oder Peche. — Z. B. wird eine 20–25%ig. Kautschuklsg. benutzt, der etwa 5% Na-Polysulfid oder 2% koll. Schwefel, 1–2% Piperidinpentamethylendithiocarbamat, etwa 2% eines Antioxydationsmittels, wie Neozone L (DU PONT), u. gegebenenfalls 2% koll. ZnO als Aktivator. Die damit imprägnierte Faserstoffbahn wird bei etwa 135° F getrocknet u. darauf bei 160° F 20 Min. lang erhitzt, um den Kautschuk zu vulkanisieren. — Zeichnungen. (A. PP. 2 077 015, 2 077 016 u. 2 077 017 vom 27/10. 1932, ausg. 13/4. 1937.)

M. F. MÜLLER.

John A. Manning Paper Co., New York, V. St. A., *Papier* aus langfaserigem Material, bes. aus Manilafaser, unter Zusatz von reinem schwachem Alkali, wie NH_3 , u. *Karayagummi* bzw. von *deacetyliertem Karayagummi* (I) als Deflockulierungsmittel. — Z. B. wird eine 2%ig. wss. Gellsg. von Karayagummi hergestellt u. dazu werden auf 100 Teile dieser Lsg. 0,6 einer NH_3 -Lsg. von 26° Bé gegeben. Dabei entsteht eine Lsg. von I, die für die Herst. von langfaserigem Papier bes. geeignet ist. (E. P. 462 508 vom 24/6. 1936, ausg. 8/4. 1937.)

M. F. MÜLLER.

Imperial Chemical Industries Ltd., London, **Percy Thomas Gale, Frederick Hamilton** und **Reginald John William Reynolds**, Manchester, *Papier* aus gewöhnlichem Papierstoff unter Zugabe von *Celluloseestern*, wie *Sulfat* (I), *Phosphat* oder *Nitrat*. — In einem Holländer werden 400 (Teile) gebleichter *Sulfitzellstoff* mit W. zu einem Stoffbrei gemahlen u. dabei werden 200 I in verd. NaOH gelöst zugesetzt. Wenn die M. genügend homogen ist, wird sie mit verd. H_2SO_4 gegen Lackmus neutral gestellt u. dann zu Papier verarbeitet. (E. P. 462 254 vom 4/9. 1935, ausg. 1/4. 1937.)

M. F. MÜLLER.

Raffold Process Corp., übert. von: **Harold Robert Rafton**, Andover, Mass., V. St. A., *Mit alkalischen Füllmitteln versehenes Papier* wird erhalten, indem ein trockenes, feingemahltes Gemisch aus dem alkal. Füllmittel, wie Stärke oder Na_2SiO_3 , u. Alaun, dem gegebenenfalls noch trockener Harzleim u. auch etwas trockenes Fasermaterial zugesetzt sein kann, dem Stoffbrei im Holländer beigemischt wird. An Stelle von Alaun können auch andere saure Mittel, wie andere Al-Salze, Oxalsäure, Weinsäure, NaHSO_4 , Zn- oder Sn-Salze, benutzt werden. Andere alkal. Füllmittel sind z. B. CaCO_3 , das bei der Herst. von kaust. Alkalien unter Verwendung von Kalkmilch anfällt, ferner bas. $\text{CaCO}_3 \cdot \text{MgCO}_3$ u. $\text{CaCO}_3 \cdot \text{Mg}(\text{OH})_2$ u. a. wasserunlös. bas. Erdalkalicarbonatverbindungen. (A. P. 2 077 436 vom 14/4. 1932, ausg. 20/4. 1937.)

M. F. MÜLLER.

Raffold Process Corp., übert. von: **Arthur Minard Brooks**, Andover, Mass., V. St. A., *Papier mit wasserunlös. Oxalaten* als Füllmittel. Genannt sind die Oxalate des Al, Mn, Zn, Ba, Sr, Ca, Mg, Pb, Bi u. Ti. Es werden dem Papierstoff z. B. etwa 5% *Ca-Oxalat* (I) zugesetzt. — Zur Herst. von Papier werden z. B. benutzt 500 (Pfund) *Sulfitzellstoff*, 500 *Sodazellstoff*, 600 *Altpapierstoff*, 400 I, 25 *Stärke* u. 20 *Alaun*. — Für geleimtes Papier: 834 *Pfund Sulfitzellstoff*, 834 *Sodazellstoff*, 332 I, 16 *Harzleim* u. 24 *Alaun*. (A. P. 2 077 393 vom 26/9. 1934, ausg. 20/4. 1937.)

M. F. MÜLLER.

Papeteries Louis Muller & Fils, Frankreich, *Halbbares und wasserundurchlässiges Papier*. Widerstandsfähiges Papier aus Manilahanfaser wird mit einer Harzlg., die z. B. 20% *Vinylacetat*, 3% *Phthalsäureäthyl- oder -butylester* u. 77% *Methanol* enthält, imprägniert u. dann getrocknet. — Eine andere Imprägnierlg. besteht z. B. aus 12% *Polyvinylharz*, 5% *Phthalsäureäthylenglykolester* u. 85% *Methylalkohol*. (F. P. 810 694 vom 21/9. 1936, ausg. 26/3. 1937.)

M. F. MÜLLER.

Brown Co., übert. von: **Milton O. Schur**, Berlin, N. H., V. St. A., *Stark saugfähiges und zerreiβfestes Papier*, bes. für Hand- u. Mundtücher, Servietten u. dgl., aus gewöhnlichem Papierstoff durch Aufbringen eines dünnen Überzugs aus Eiweißbindemitteln, der mehrere Stdn. lang gegen W.-Einw. beständig ist. Dabei bleiben aber die Faserzwischenräume offen, wodurch das Papier weich, biegsam, porös u. in feuchtem Zustande zerreiβfest bleibt. — Z. B. wird eine Papierbahn durch eine 5%ig. Leimlg.,

die etwa 0,5% Formalddehyd als Gerbmittel enthält, hindurchgeleitet. (A. P. 2076 599 vom 6/4. 1931, ausg. 13/4. 1937.) M. F. MÜLLER.

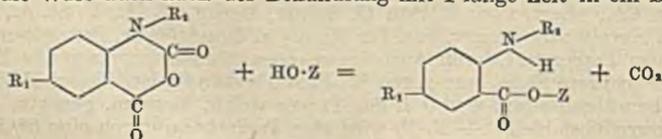
Soc. An. Ferdinand Dobler, Frankreich, *Saugfähiges Papier und Pappematerial*, bes. *Löschpapier*, aus mehr oder weniger geleimtem Papier oder Karton durch Behandlung mit Alkalien oder Säure in der Wärme oder Kälte, z. B. mit kaust. Alkalien oder Carbonaten, alkal. oder sauren Salzen, starken oder schwachen Säuren, gegebenenfalls zusammen mit Netzmitteln. Geeignete Behandlungsmittel sind z. B. Na₂CO₃, NaOH, KOH, K₂CO₃, NH₃, HCl, HNO₃, H₂SO₄, Essigsäure, Oxalsäure, Weinsäure oder Citronensäure. (F. P. 811 017 vom 23/12. 1935, ausg. 5/4. 1937.) M. F. MÜLLER.

Celanese Corporation of America, Del., übert. von: **George W. Miles**, Boston, Mass., V. St. A., *Zellstoff aus Holz, Stroh, Gräsern, Linters oder dgl.* Das Ausgangsmaterial wird in kleine Schnitzel geschnitten u. dann mit verd. HNO₃ bei erhöhter Temp. so lange gekocht, bis die Faserbindemittel, Lignine u. a. durch Alkali nicht entfernbare Verunreinigungen sich entfernen. Anschließend wird das Fasermaterial mit einer alkal. Lsg. behandelt, um die übrigen Verunreinigungen zu entfernen. Der erhaltene Zellstoff ist so rein, daß er z. B. ohne weiteres verestert werden kann. — 100 (Teile) Pappelholzschnitzel werden 9 Stdn. lang mit 300 8%_{ig}. HNO₃ auf etwa 100° erhitzt, worauf filtriert u. das Fasermaterial gewaschen wird. Dieses wird nochmals in gleicher Weise mit 8%_{ig}. HNO₃ behandelt u. das gewaschene Prod. wird etwa 5 Stdn. lang mit 1%_{ig}. KOH oder NaOH bei 95° erhitzt. Nach dem Waschen wird eine Cellulose erhalten, die zur Veresterung geeignet ist. (A. P. 2074 339 vom 13/3. 1934, ausg. 23/3. 1937.) M. F. MÜLLER.

Canadian International Paper Co., übert. von: **Georg Jayme**, Hawkesbury, Ontario, Can., *Entfernung der färbenden Anteile aus Zellstoff*. Der Stoff wird in verd. Lsg. mit einer Lsg. behandelt, die ein *Emulgierungsmittel* u. ein *Alkali*, z. B. 3—50% *Na-Oleat* u. 3—50% NaOH, auf den Faserstoff berechnet, enthält. Dann wird der Stoffbrei eingedickt u. auf höhere Temp. gebracht, um die Verunreinigungen zu lösen oder zu dispergieren; zum Schluß wird der Stoff gewaschen. — Nicht gebleichter Sulfitzellstoff, der etwa 1,4% Verunreinigungen enthält, wird mit einer Lsg., die etwa 5% *neutralisiertes Türkischrotöl* u. 15% NaOH, auf den Faserstoff berechnet, zu einem 3%_{ig}. Brei angerührt. Dieser wird dann auf 25% eingedickt u. auf 40° 30 Min. lang erhitzt. Nach dem Waschen mit W. wird der Stoff in üblicher Weise gebleicht. (A. P. 2074 473 vom 16/7. 1934, ausg. 23/3. 1937.) M. F. MÜLLER.

G. J. W. Sandström, Borås, Schweden, *Erhöhung des Erweichungspunktes des bei der Destillation von Tallöl erhaltenen Pechs*, dad. gek., daß dem Pech ein solcher Geh. von Alkaliseifen von Harz- u./oder Fettsäuren erteilt wird, der etwa der Größenordnung von 3% u. darüber Krystallsoda bzw. der äquivalenten Menge eines anderen alkal. Verseifungsmittels, berechnet auf die Pechmenge, entspricht. — Das Pech kann unmittelbar mit Soda oder einem anderen alkal. Verseifungsmittel teilverseift werden. (Schwed. P. 89 182 vom 16/11. 1935, ausg. 4/5. 1937.) DREWS.

I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges., Frankfurt a. M., *Cellulosederivate*. Cellulose u. dgl. wird mit Derivv. von Isatinsäureanhydrid, die am Kern u./oder am N-Atom durch mindestens 8 C-Atome enthaltende Alkyl-, Cycloalkyl- oder Aralkylreste substituiert sind, umgesetzt. Die Prodd. kan man, falls sie prim. NH₂-Gruppen enthalten, diazotieren u. mit aromat. Verbb. kuppeln; sie können auch mit diazotierten Verbb. umgesetzt werden (in diesem Falle ist die Anwesenheit einer prim. NH₂-Gruppe nicht nötig). Die Alkylreste usw. brauchen nicht in den Ausgangsstoffen vorhanden sein, sondern können auch nachträglich durch Rk. mit *Dodecylbromid*, *Stearinsäure*, *Ölsäurechlorid*, *-anhydrid* usw. eingeführt werden. Man kann aber auch die diazotierten Prodd. mit Verbb., die solche Reste enthalten, kuppeln. Die Rk. verläuft z. B. gemäß untenstehender Gleichung (HO-Z = Cellulose, R₁, R₂ = Alkyl usw.). Z. B. werden 10 (Teile) Baumwollware 15 Min. in einem Bad von 100 A., das 4 NaOH-Lsg. (0,1-n.) enthält, behandelt, nach dem Trocknen 5 Min. in eine Lsg. von 2 *N-Octodecylisatinsäureanhydrid* (I) in 100 CCl₄ gegeben, dann getrocknet u. 2 Stdn. auf 100° erhitzt. Man kann die Ware auch nach der Behandlung mit I lange Zeit in ein Bad, das die



Diazoverb. von p-Nitranilin u. als Netzmittel *Isopropyl-naphthalinsulfonsäure* enthält, geben, waschen, trocknen. Die Ware hat weichen Griff, ist leuchtend orange gefärbt u. nur schwer mit W. netzbar. (E. P. 458 684 vom 21/6. 1935, ausg. 21/1. 1937.) DONLE.

Algemeene-Kunstzijde Unie N. V., Arnheim, Holland, *Kunstseide nach dem Naßspinnverfahren*. Die nasse Kunstseide wird zu einem lockeren Pack aufgewickelt u. in dieser Form getrocknet. Nachdem man die Fäden in diesem Pack durch eine Art Kneten gelockert hat, feuchtet man an u. trocknet von neuem. Eine so behandelte Seide zeigt beim Färben keinerlei Unregelmäßigkeiten mehr. Die übliche Nachbehandlung kann sinngemäß angewendet werden, derart, daß man auf die aufgelockerte Seide die üblichen Nachbehandlungsbäder einwirken läßt. (E. P. 458 793 vom 27/6. 1935, ausg. 21/1. 1937.) PROBST.

Celanese Corp. of America, Del., übert. von: **George Schneider**, Montclair, N. J., V. St. A., *Behandlung von Kunstseidegarnen* mit Gleitmitteln (egg oil). Beispiel für eine Gleitmittelmischung: 60—70 (Teile) des Formals des Monomethyläthers von Äthylenglykol, 40—30 egg oil u. 6—12 einer Mischung von 70% Diäthylenglykol u. 30% Wasser. (A. P. 2 069 971 vom 26/12. 1934, ausg. 9/2. 1937.) BRAUNS.

Lyons Piece Dye Works, Paterson, N. J., V. St. A., *Veredeln von Kunstseide*. Man behandelt Kunstseide aus regenerierter Cellulose im Strang oder als Gewebe, vor oder nach dem Färben 20—25 Min. mit *Ca-Rhodanid*lg. (25° B_e) von 20° u. wäscht mit 40° warmem W. nach; die Seide zeichnet sich durch erhöhte Festigkeit, Dehnung, Farbaufnahmevermögen u. verminderten Glanz aus. (It. P. 295 855 vom 1/9. 1930. A. Prior. 10/9. 1929.) SALZMANN.

Tubize Chatillon Corp., New York, N. Y., übert. von: **Henri Louis Barthelemy**, Rome, Ga., V. St. A., *Mattseide mit verbessertem Griff*. Der Spinnlg., hauptsächlich Viscose, werden in W. unlösl. Alkohole u. zwar 1. aliphat., wie Cetyl-, Stearyl-, Ceryl-, Carnaubyl-, Octodecylalkohol, — 2. ungesätt., wie Olefin- u. Diolefinalkohole, — 3. cycl., wie Zoosterole (Cholesterol, Isocholesterol), Phytosterole (Sitosterole, Brassicasterole) zugesetzt. Z. B. emulgiert man in 1000 (Teilen) einer frischen Viscose (18°; 70% Cellulose) 60 eines Gemisches von 59 Mineralöl mit einer Viscosität von 75 Sayboltsek. bei 38°, 40 Stearylalkohol u. 1 Stearylalkoholsulfonat. (A. P. 2 066 385 vom 13/8. 1935, ausg. 5/1. 1937.) PROBST.

Henry Alfred Gardner, Washington, N. Y., V. St. A., *Filme, Bändchen, Fasern und Kunstseiden mit mattem Glanz*. Man verformt eine Celluloseester- u./oder -ätherlg., der man eine verhältnismäßig kleine Menge eines festen unlösl. Metallphthalates (I) (Ti, Pb, Cu, Co, Cd, Mn, Fe, Ba u. Hg) einverleibt hat. Bei der Herst. der Filme wird die Menge des Zusatzes zwischen ca. 1 u. 5%, bei der Herst. von Mattseide zwischen ca. 5 u. 15%, berechnet auf das Gewicht der vorhandenen Cellulose, gewählt. Handelt es sich um die Herst. von splittersicher-machenden Zwischenschichten für Verbundgläser, so wird der Zusatz an I bes. klein gewählt. Ein bes. Vorteil des Zusatzmittels besteht darin, daß es die Eig. besitzt, Filme u. Zwischenschichten undurchlässig für UV-Licht zu machen. (E. P. 458 642 vom 25/3. 1936, ausg. 21/1. 1937.) PROBST.

XIX. Brennstoffe. Erdöl. Mineralöle.

Georg Beck, *Zur Umsetzung in technischen Flammen*. Die untersuchten Flammen brannten waagrecht in einer für die Unters. bes. gebauten Anordnung. Diese bestand aus einem Druckluftzerstäuber mit einer Brennkammer. Die verdampften Brennstoffmengen (Gasöl) wurden durch Wägung, die verbrauchte Luftmenge durch Druckmessung an einer Normdüse ermittelt. Die Flamme war etwa 50 cm lang. Längs der Flamme wurde in einzelnen radialen Querschnitten die Verteilung von Druck, Temp., Gasgeschwindigkeit u. Zus. der Brenngase bestimmt. Zur Best. der Temp. wurde mit einer Sonde aus der Flamme Gas mit einer Geschwindigkeit von 200 m/sec abgesogen. Das Gas strich dabei an der Lötstelle eines Thermoelements vorüber. Die gleiche Sonde diente zur Entnahme der Gasproben. Die gemessene Gasgeschwindigkeit, Temp. u. Gaszus. in Abhängigkeit vom Abstand von der Flammenmitte für die verschied. Abstände von der Brennerdüse wurden eingehend diskutiert. Aus den gemessenen Werten konnte die Brennstoffverteilung berechnet werden. Durch Ermittlung der schwarzen u. der wahren Temp. der Flamme wurde ihr Absorptionsvermögen u. ihre Absorptionskonstante bestimmt. — Die Messungen in der Flamme wurden weiter spektroskop. untersucht. Über die bisherigen Umsetzungstheorien u. die spektralen Erscheinungen bei der Umsetzung von KW-stoffen werden vergleichende Betrachtungen angestellt.

Vgl.-Vers. mit Hexan, Bzl. u. Gasöl in der Kohlenfunkenstrecke ergaben für die aliph. KW-Stoffe ein Syst. diffuser Banden bei 2300 Å. Die Unters. derselben KW-Stoffe in der Flamme führten zu dem Schluß, daß die Rk.-Geschwindigkeit eines KW-Stoffes um so größer ist, je geringer die spektralen Intensitäten des C₂-Radikals u. der Kontinua sind. Schließlich wurde auch noch die Gasölflamme in verschied. Zonen spektroskop. untersucht. (VDI-Forschungsh. 377. 1—20. 1936. Hannover, Techn. Hochschule, Inst. f. Verbrennungskraftmaschinen.) WINKLER.

Christian Erichsen, *Verbrennung im Dieselmotor*. Mit dem Gitterspektroskop mit Kamera der Firma CARL ZEISS hat Vf. von offen brennenden Flammen u. der im Verbrennungsraum eines Vers.-Dieselmotors mit verschied. Brennstoffen erzeugten Flamme spektrograph. Aufnahmen im Sichtbaren u. im UV gemacht. Die Maschine wurde näher beschrieben. Die Aufnahmen wurden auf ein endloses Filmband gemacht, das mit der Maschinendrehzahl umlief. Die Belichtungszeiten betragen 100—200 Minuten. Vf. konnte 3 verschied. Formen der Verbrennungsspektren von KW-Stoffen in offenen Flammen nachweisen. Die erste ist gek. durch das Auftreten von SWAN-, Methin-, Hydroxyl- u. Cyanbanden, die zweite durch ein Kontinuum mit Hydroxylbande, die dritte durch ein Kontinuum mit einem starken Intensitätsabfall nach kürzeren Wellen. Das Zustandekommen dieser verschied. Spektren wird erörtert. Die Verbrennung im Dieselmotor ist gek. durch das Spektr. einer reinen Temp.-Strahlung. (VDI-Forschungsh. 377. 21—31. 1936. Hannover, Techn. Hochschule, Lehrstuhl f. Verbrennungskraftmaschinen.) WINKLER.

F. Muhlert, *Der Verbleib des Kohlenschwefels bei der Schwelung, Verkokung, Vergasung und Verbrennung der Kohlen*. Krit. Überblick auf Grund des neueren Schrifttums. Bindungsformen des S in der Kohle. Verh. bei der Schwelung, Verkokung, Vergasung u. Verbrennung. Wrkg. der Feuerungsart (Rost- bzw. Staubfeuerung) auf das Verh. des Kohlenschwefels bei der Verbrennung. Rauchschäden u. ihre Bekämpfung, bes. bei Staubfeuerungen. Verh. der mineral. Kohlebestandteile bei der Veraschung, Einfl. auf die Schlackenbildung. (Feuerungstechn. 25. 149—54. 15/5. 1937. Braunschweig.) SCHUSTER.

Gilbert Thiessen, *Koks aus Illinoiskohle. Temperaturbedingungen in bodenbeheizten Öfen*. Der in bodenbeheizten KNOWLES-Öfen erzeugte Koks besteht bei gewöhnlichen Betriebsbedingungen zu $\frac{2}{3}$ aus Hochtemp.-Koks u. zu $\frac{1}{3}$ aus Tieftemp.-Koks, doch ist es auch möglich, ausschließlich Hochtemp.-Koks herzustellen. Das im gewöhnlichen Betrieb anfallende Koxgemisch eignet sich wegen des niedrigen Zündpunktes für Hausbrandzwecke. Das Kohlengas ist reicher an CO u. ärmer an H₂ u. CH₄ als das Gas aus den sonst üblichen Koksöfen. Zusammenstellung der Temp.-Messungen, Kohle-, Koks- u. Gasanalysen. (Ind. Engng. Chem. 29. 506—13. Mai 1937. Urbana, Ill.) SCHUSTER.

R. Reichardt, *Verfeuerung von Braunkohlenschwelkoks unter Dampfkesseln im Vergleich mit anderen Brennstoffen*. Zusammenstellung u. Auswertung von Vgl.-Vers. über die Verfeuerung von Braunkohlenschwelkoks einerseits u. Rohbraunkohle, Steinkohle bzw. Koksgrus andererseits auf Rost- u. Krämer-Mühlenfeuerungen. (Feuerungstechn. 25. 145—49. 15/5. 1937. Berlin.) SCHUSTER.

—, *Die Anwendung von Generatorgas in neuzeitlichen Industriebezirken*. Es wird ein „Wirbelbrenner“ beschrieben, bei dem Gas u. Luft in einen Rohrstutzen tangential einströmen u. durch entsprechende Führung in eine kreisende Bewegung gezwungen werden, bevor sie durch den Brennermund in den Ofen eintreten; an der hier mündenden Gasdüse tritt eine Saugwrkg. auf, durch die das Gas aus der Düse herausgerissen, verwirbelt u. innig mit der Luft vermischt wird. Die Verbrennung erfolgt mit geringstem Luftüberschuß u. führt zu einem CO₂-Geh. von bis 20%. Die besprochenen Gasöfen werden mit Metallrekuperatoren ausgerüstet, die Abgastemp. bis 1200° vertragen u. auch bei kleinen Öfen einen Wärmerückgewinn bis zu etwa 30% ermöglichen. Abb. im Original. (Chemiker-Ztg. 61. 378. 5/5. 1937.) R. K. MÜLLER.

C. Maurelli, *Die Entgiftung des Leuchtgases*. Beschreibung der Entgiftungsanlage von HAMELN. (Securitas 24. 96—104. April 1937.) CONSOLATI.

A. Schtschukin, *Über die Reinigung der Leitungen für Koksogas von Naphthalin in Rutschenkowo-Stalino*. Nach einer Erörterung der Nachteile der üblichen Verf. zur Entfernung von Naphthalin aus Gasleitungen beschreibt Vf. die prakt. Ausführung eines Verf., bei dem das die Leitung durchströmende Gas erhitzt u. dadurch an Naphthalin ungesätt. wird. Zur Freihaltung der Leitungen von Naphthalin genügt ein Erhitzen auf 45°, zur Entfernung bereits abgeschiedenen Naphthalins ein Erhitzen auf 50°.

Eine wesentliche Rolle spielt bei dem Verf. der Wärmeverlust der Rohre. Bei verhältnismäßig kurzen (unterird. oder gut isolierten oberird.) Gasleitungen wird zweckmäßig eine entsprechende kleine Luftmenge in die Leitung, gegebenenfalls an mehreren Stellen, eingeführt u. an einem Brenner gezündet. Bei größeren Leitungen ist diese Arbeitsweise zu teuer u. eventuell auch gefährlich. In diesem Falle können an einigen Stellen elektr. Brenner innerhalb der Gasleitung angeordnet werden oder es wird durch Wärmeaustausch mit W.-Dampf oder Koksofengas erhitzt. Auch ein Zusatz von an Naphthalin ungesätt. Stadtgas oder dgl. zu Koksofengas in entsprechender Menge kann ohne jedes Erhitzen genügen, um dessen Sättigungsgrad an Naphthalin soweit herabzusetzen, daß keine Abscheidung mehr erfolgt. Der Teil der Gasleitung, in dem die Reinigung vorgenommen wird, wird zweckmäßig während dieser Zeit vom Gasbehälter abgeschaltet. (Stahl [russ.: Stal] 6. No. 8. 81—88. No. 9. 57—65. Sept. 1936.) R. K. MÜ.

B. H. Sage und W. N. Lacey, *Formationsvolumen und Energiekennzahlen von Gaskappen*. Untersucht wurden Öl u. Gas aus den unter Druck stehenden obersten Stellen (Gaskappen) eines Ölvrk. des Kettleman Hills-Feld. Berechnet wurde das Formationsvolumen als das bei 60° F (15° C) u. 14,73 lbs/q" (1,03 at) gemessene Vol., das alle KW-stoffe einnehmen, die bei bestimmtem Temp. u. bestimmtem Druck eine Vol.-Einheit des Öles begleiten. Es ergibt sich, daß wahrscheinlich das Gemisch von Öl u. Gas bei diesem Ölvrk. völlig gasförmig ist. (Oil Gas J. 35. Nr. 26. 176—78. 180. 182. 12/11. 1936.)

WALTHER.

B. H. Sage und W. N. Lacey, *Formationsvolumen und Energiekennzahlen aus Gaskappenmaterial von Kettleman Hills Field*. Inhaltlich ident. mit der vorst. referierten Arbeit. (Oil Weekly 83. Nr. 10. 19—20. 24. 26. 28. 30. 16/11. 1936.) WALTHER.

W. Bartels, *Die Erdgasvorkommen Estlands*. Die estn. Erdgasvork. sind wissenschaftlich interessant u. wirtschaftlich bedeutend. Der Ansicht der Herkunft aus Dest.-Vorgängen steht die kambr. Ursprungsbezeichnung aus tekton. Störungen entgegen, da die Analysen denen der Schwelgase aus bituminösem Schiefer ähneln. Die Gase stehen unter erheblichem Druck, enthalten Helium u. ähneln denen der neuesten Bohrungen auf Öland mit 1,4% He-Geh. (Petroleum 33. 1—7. 6/1. 1937.)

WALTHER.

N. D. Zelinski und G. D. Halpern, *Untersuchung des Erdöles von Kos-Tshagyl*. Unters. der Erdölfraktion des Embaöles bis 250° u. der 5^o-Fraktionen nach WIROBJANZ. Die Unters. ergab folgende Verteilung der Olefine (a), Aromaten (b), Naphthene (c) u. Paraffine (d): Kp. 30—60°: a) 2,27%, b) 0,0%, c) Spuren, d) 97,73%; Kp. 60—90°: a) 1,82%, b) 1,08%, c) 62,65%, d) 34,45%; Kp. 90—120°: a) 1,86%, b) 2,81%, c) 71,04%, d) 24,29%; Kp. 120—150°: a) 2,64%, b) 10,93%, c) 56,37%, d) 30,06%; Kp. 150—200°: a) 3,22%, b) 17,72%, c) 48,9%, d) 30,16%; Kp. 200—250°: a) 3,59%, b) 16,92%, c) 39,80%, d) 39,69%. (Bull. Acad. Sci. URSS Sér. chim. [russ.: Iswestija Akademii Nauk SSSR Sserija chimitscheskaja] 1936. 1017—26.)

SCHÖNFELD.

M. Ch. Schachnasarow, *Komplexe Lösung des Problems der Erdölstabilisation und der Entbenzinierung der Gase*. Über die Methoden der Entbenzinierung der Erdölgase. (Petrol.-Ind. Aserbaidshan [russ.: Aserbaidshanskoje Neftjanoje Chostjajstwo] 16. Nr. 10. 54—59. Okt. 1936.)

SCHÖNFELD.

—, *Die Verwendung von Legierungen in Raffinerien und Gasolingenwinnsanlagen*. Die verschiedensten Legierungen werden auf ihre Eignung für derartige Anlagen untersucht. (Refiner natur. Gasoline Manufacturer 16. 148—51. April 1937.)

H. M. Wilten, *Korrosion an Kondensatorröhren einer Ölraffinerie*. An Hand verschied. Beispiele werden die Schwierigkeiten der Beschaffung von für Ölraffinerien geeigneten Rohren aufgezeigt: unlegierte Stahlrohre, die innen W. von 52° u. außen Gasöl von 260° ausgesetzt waren, wurden infolge intergranularer Korrosion nach 13 Monaten unbrauchbar; Rohre mit 0,06% C, 18,25% Cr, 8,59% Ni befriedigten ebenfalls nicht; Rohre mit 5% Cr u. 0,5% Mo, die W. von 38° u. Naphtha von 150° ausgesetzt waren, zeigten auch nur eine Lebensdauer von 2 Monaten. (Min. and Metallurgy 18. 143—47. März 1937. Port Arthur, Tex., The Texas Co.)

FRANKE.

Arthur Marks, *Korrosionsschutz in Raffinerien*. (Oil Gas J. 35. Nr. 26. 183—92. 12/11. 1936. — C. 1937. I. 1541.)

WALTHER.

S. N. Obrjadtschikow, *Die grundlegenden Züge der heutigen Spaltanlagen*. (Petrol.-Ind. [russ.: Neftjanoje Chosjaistwo] 1936. Nr. 12. 14—18.)

SCHÖNFELD.

N. A. Butkow, *Bestimmung der Hydrierwärmen der Pyrolyseprodukte*. Die Hydrierwärme der Doppelbindung in ungesätt. KW-stoffen wird mit 28,8 Cal angegeben. Die Wärmetönung des Pyrolyseleichtöles (JZ. vor der Hydrierung 82,6, nach Hy-

drierung 5,6) wird zu 87,4 Cal/kg angegeben. Bei der destruktiven Hydrierung des Grünöles werden 265,7 Cal/kg frei. (Petrol.-Ind. [russ.: Neftjanoje Chosjaistwo] 1936. Nr. 12. 29—32.) SCHÖNFELD.

Sandro Doldi, *Die Verwendung von Benzol bei der Herstellung von Kraftstoffen*. Zusammenfassende Darstellung. (Chim. e Ind. [Milano] 19. 133—35. März 1937. Mailand.) CONSOLATI.

L. C. Trescott, *Behandeln von Heizölen in der Raffinerie*. Angaben über Lieferbedingungen, Lagern, Verladen usw. von Heizölen. (Refiner natur. Gasoline Manufacturer 15. 324—26. Aug. 1936.) WALTHER.

R. E. Hersh, *Lösungsmittelextraktionsverfahren*. Verschied., bes. hochmol. Schmierölfraktionen verschied. Herkunft wurden vergleichend mit Lösungsmitteln (Aceton, Benzaldehyd, Benzylacetat, Chlorex, Kresol, Furfurol, Methylsalicylat, Nitrobenzol, Nitrotoluol, Phenol, SO₂ u. dessen Gemische mit Bzl.) extrahiert. (Nat. Petrol. News 28. Nr. 45. 30—40. 4/11. 1936.) WALTHER.

G. Free, *Auswählende (selektive) Lösungsraffination*. Übersicht über den gegenwärtigen Stand der Raffination von Mineralölen mit selektiv wirkenden Lösungsmitteln. Auf die bes. Eigentümlichkeiten der Lösungsm.-Behandlung, z. B. das vorwiegende Übergehen der Schwefelverb. in den Extrakt, die Herst. hochwertiger Schmieröle mit geringer Polhöhe u. geringer Oxydationsneigung, die Herst. von Bzn. u. Treibölen mit guter Klopfestigkeit, wird eingegangen. Aufzählung weiterer Lösungsmittel, die zu Raffinationszwecken vorgeschlagen sind. Abschließend wird das Duo-Solverf. beschrieben. Zusammenstellung der einschlägigen Patente u. Literatur bis 1937. (Oel Kohle Erdoel Teer 13. 420—26. 8/5. 1937.) SCHMELING.

A. Reinsch, *Genügen die heutigen Markenöle den Betriebsbedingungen der Fahrzeugmotoren?* Durch vergleichende Verss. auf Prüfstand u. im Motor wurden Öle verschied. Herkunft auf Alterung u. Verbrauch geprüft u. der Prüfstandvers. mit den systemat. Betriebsbedingungen bevorzugt. Im Fahrbetrieb sind Alterung u. Verbrauch vom Zustand der Maschine abhängig. (Oel Kohle Erdoel Teer 12. 1040—43. 1/12. 1936.) WALTHER.

P. A. Graf, *Die Schmierung von Ammoniak- und Kohlensäure-Kältemaschinen*. Es werden die an Schmieröle für Kältemaschinenanlagen zu stellenden Anforderungen u. die bisher verwendeten Kältemaschinenöle besprochen, die Eigg. eines nach neuesten Erkenntnissen zusammengesetzten Kältemaschinenöles aufgezeigt u. dessen Vorteile erklärt. (Z. Eis- u. Kälte-Ind. 30. Nr. 5. 2—4. Mai 1937.) PANGRITZ.

Ubbelohde und Graiheer, *Über Oxydation von Paraffin*. Die bei den Arbeiten von EISENSTEIN u. LAUTERBACH (Dissertationen Techn. Hochsch. Karlsruhe 1915 u. 1917) beobachtete Abhängigkeit der katalyt. Oxydation des Paraffins von dem Feuchtigkeitsgeh. des verwendeten O₂ wurde nachgeprüft u. nicht bestätigt gefunden. Die Erscheinung ließ sich auf kleine Temp.-Schwankungen im Rk.-Gut infolge des exotherm. Charakters der Umsetzung zurückführen. Dabei wird auf die Wichtigkeit der genauen Temp.-haltung im techn. Großbetriebe hingewiesen. Die Oxydation wurde in einem zylindr. Gefäß mit schnellaufendem Rührer, Ölthermostat u. Thermoregler bei 128° mit 20 l O₂ in der Stde. vorgenommen u. die Oxydation durch Best. der SZ nach 10,5 Stdn. gemessen. Vorvers. hatten ergeben, daß die SZ. nach einer Einleitungsperiode nahezu linear mit der Rk.-Zeit steigt. Verwendet wurde ein Braunkohlenparaffin mit F. 54° u. ein nicht näher beschriebener Katalysator. (Oel Kohle Erdoel Teer 13. 402—03. 1/5. 1937.) SCHMELING.

Franz Kohn, *Untersuchungen über Naturasphalte in Peru*. (Bol. Soc. quim. Peru 2. 191—194. Dez. 1936.) CONSOLATI.

R. N. Traxler und C. E. Coombs, *Über die kolloidale Natur von Asphalt und ihre Beziehung zu dessen Fließeigenschaften*. Die Fließeigg. der Asphalte sind häufig sehr verwickelt, was auf die komplizierte physikal. Struktur u. chem. Zus. zurückzuführen ist. Manche Asphalte zeigen anomale Eigg., wie Thixotropie, Alterungsneigung, Scheinviosität u. Elastizität. Diese Eigg. sind abhängig von der Art des Rohöles, der Temp. der Verarbeitung u. von den Temp. u. der Art der Best. der Fließeigenschaften. Das Vorhandensein von Fließeigg., die charakterist. für koll. Systeme sind, beweisen, daß auch Asphalte koll. Aufbau besitzen. Bei Asphalten mit n. Fließeigg. ist die Änderung der Viosität mit abnehmender Temp. eine stetige u. es besteht kein Grund zur Annahme, daß der Übergang vom Sol zu einem Gel oder vom halbfesten zu einem festen Zustand plötzlich geschieht (vgl. C. 1937. I. 1611). (J. physic. Chem. 40. 1133—47. Dez. 1936.) CONSOLATI.

Y. Ichikawa, *Über die Herstellung von geblasenen Asphalten*. III.—IV. (II. vgl. C. 1937. I. 4888.) Einfl. der Viscosität des Rohöles auf die Eigg. des daraus hergestellten Asphaltens u. auf die chem. Zus., das Mol.-Vol., die Verbrennungsanalyse u. den Stoßtest desselben. (J. Soc. chem. Ind., Japan [Suppl.] 39. 485—86. Dez. 1936. [Nach engl. Ausz. ref.]) CONSOLATI.

Roger M. Lee, *Ursprung und Anwendung von Asphalt beim Straßenbau. Vorliebe für aus Rohöl destillierten Asphalt. Die Anwendung der fünfteiligen Laboratoriumsprobe durch den Hersteller zur Vergewisserung der Eignung des Asphalts*. (Canad. Engr. 72. 15—17. 13/4. 1937.) CONSOLATI.

W. Bierhalter, *Zusammensetzung und Bewertung splitthaltiger Gußasphalte*. Stoffliche Zus. u. Rauheits- bzw. Abnutzungsgrad werden besprochen. (Bitumen 7. 57—59. April 1937. Frankfurt a. M.) CONSOLATI.

W. S. Housel, *Grundsätze der Stabilisierung des Untergrunds von Straßen*. Vortrag. (Civil Engng. 7. 341—44. Mai 1937.) CONSOLATI.

M. G. Orthaus, *Aufrauhungsmethoden und Rauüberzüge*. Herst.-Methoden rauher u. griffiger Straßenbeläge werden beschrieben. (Bitumen 7. 77—79. Mai 1937. Hannover.) CONSOLATI.

Helmut Hille, *Bitumen bei Skelettbauten*. Bitumen u. bituminöse Pappe bewähren sich gut als Isolationsmittel beim Holz- oder Eisenbetongerippenbau. (Oel Kohle Erdoel Teer 13. 437—40. 15/5. 1937. Zittau.) CONSOLATI.

—, *Die Laboratorien der Tottenham and District Gas Co.* Beschreibung der Einrichtung für die Prüfung des Asche- u. W.-Geh. von Kohlen, Sieb- u. Waschproben an Kohlen, Best. der Koksasche u. verschiedener Kohlen, Kontrolle der Gasreinigung u. des Heizwertes. (Chem. Age 36. 365—66. 24/4. 1937.) R. K. MÜLLER.

C. H. Fisher und Abner Eisner, *Extraktionsmethoden zur Bestimmung der Säuren im Teer und Beeinflussung der Genauigkeit der Bestimmungen*. Die wichtigsten Methoden zur Best. der sauren Öle u. der Basen im Teer werden besprochen, ihre Mängel aufgezeigt u. an Hand der Ursachen für diese Mängel Verbesserungen vorgeschlagen. (U. S. Dep. Interior. Bur. Mines Rep. Invest. 3310. 1—34. April 1937.) CONSOLATI.

A. Vila und Pierre Blancheteau, *Anwendung der Destillation im Kathodenvakuum zur Beurteilung der Kohlenteepeche und der Petrolpeche*. (Vgl. hierzu C. 1937. I. 4184.) Die Dest. im Hochvakuum gestattet die Best. der harzartigen Anteile in Kohlenteepechen u. von Bitumen in Petrolpechen. Es zeigt sich, daß die Verb. mit langer Kette oder mit stark verzweigter Kette, die an einen Kern gebunden sein kann, wesentlich instabiler sind als Verb. aus einem oder mehreren Kernen ohne oder mit einer kurzen Kette. (Rech. et Invent. 17. 57—61. März 1937.) CONSOLATI.

Kurt Peters und Walter Lohmar, *Quantitative Trennung und Reindarstellung von Kohlenwasserstoffen durch Desorption im Vakuum*. Auszug der C. 1937. I. 2720 referierten Arbeit. (Angew. Chem. 50. 40—42. 2/1. 1937.) PANGRITZ.

Evert Norlin, *Methode zur Bestimmung der Slighzahl*. Zur Best. der Beständigkeit von Mineralschmierölen gegen Luftoxydation unter Schlammldg. ermittelt Vf. die bei 2½-stdg. Einleiten von O₂ bei 200° gebildete Menge der in Normalbenzin unlösl. Asphaltstoffe (mg in 10 g Öl = Sligh-Zahl). Die Probe wird in einem kon. Kolben mit langem Hals ausgeführt, der in einem elektr. geheizten Ölbad erhitzt wird. Die nach Zusatz von 50 ccm Normalbenzin, Überführung in einen Erlenmeyerkolben, Spülung u. Auffüllen auf 100 ccm mit Normalbenzin bei 25° innerhalb 1 Stde. ausgefallenen Asphaltstoffe werden auf Papierfilter oder im Goochtiigel über Asbest gesammelt u. nach Trocknung bei 103° gewogen. Einige bes. zu beachtende Maßnahmen werden erörtert. (Tekn. Tidskr. 67. Nr. 11. Kemi 22—24. 13/3. 1937.) R. K. MÜLLER.

Vincenzo Prever und Nicola Foglino, *Über die Maßnahmen bei der Bestimmung des Bleitetraäthyls in Benzenen*. (Vgl. CARLI, C. 1936. II. 1097.) Vff. prüfen im Vgl. nebeneinander drei Verff. zur Best. von Pb(C₂H₅)₄ in Bznn.: I. Fällung von PbBr₂ mit 10% ig. Lsg. von Br₂ in Chlf. mit anschließender Waschung des Nd. mit CS₂ (Verf. der SOC. NAFTA-SHELL); II. Ausschütteln des Bzn. mit konz. HNO₃, dann mit W. (dreimal wiederholt), Eindampfen mit konz. H₂SO₄ (zweimal), Filtrieren durch Goochtiigel (Verf. der RAFFINERIA TRIESTINA); III. Kochen des Bzn. am Rückflußkühler mit der gleichen Menge konz. HCl, Dekantieren, Überführen des Nd. in ein Becherglas, Nachwaschen mit heißem W., Fällung als PbSO₄ (Verf. des Zentrallabor. der FIAT). Alle drei Verff. liefern gut übereinstimmende Werte; bei Verf. II fallen die Werte etwas zu hoch, bei Verf. III leicht etwas zu niedrig aus. (Ann. Chim. applicata 27. 142—46. März 1937. Turin, Forsch.- u. Kontroll-Labor. F. I. A. T.) R. K. MÜ.

Henry Playoust, Palanka (Smederevska), Jugoslawien, *Veredelung von Lignit*. Lignit wird in geeigneten Öfen von seinen schädlichen Begleitstoffen befreit u. so zu Halbkoks mit einem Heizwert von 6100 Kalorien verwandelt. Dieser Halbkoks wird zu Staub zerkleinert, u. aus diesem wird unter Zusatz von W. u. Zement ein Brei gewonnen, aus dem in einer Presse eiförmige Agglomerate hergestellt werden. Letzteres kann mittels der erwähnten Abfallstoffe aus dem Ofen erfolgen. Das Lignit kann anderenfalls im Naturzustande zerkleinert werden, worauf wie oben (mit dem Halbkoksstaub) verfahren wird; dies ergibt immer noch einen Heizwert von 5000. (Jug. P. 13 218 vom 13/6. 1936, ausg. 1/5. 1937.) FURST.

Standard Oil Development Co., Del., übert. von: **Carleton Ellis**, Montclair, N. J., V. St. A., *Verhinderung des Staubens von Kohle*. Stückige Steinkohle wird mit einer durch Erhitzen dünnfl. gemachten Schmelze von Vaseline oder Paraffin dünn übersprüht. (A. P. 2 076 497 vom 29/12. 1931, ausg. 6/4. 1937.) DERSIN.

Standard Oil Development Co., Del., übert. von: **K. Frolich**, Elizabeth, N. J., V. St. A., *Verhinderung des Staubens von Kohle*. Man besprüht die Kohle mit Lsgg. von Alkali- oder Erdalkalisalzen von Sulfonsäuren, die bei der Behandlung von Mineralölen mit starker H_2SO_4 entstehen u. die aus dem Säureschlamm gewonnen werden. Man kann sowohl die wasser-, wie die öllöslichen Sulfonate verwenden, wobei man für letztere organ. Lösungsmittel benutzt. (A. P. 2 078 755 vom 12/12. 1931, ausg. 27/4. 1937.) DERSIN.

Otto Eberhardt, Karlsbad-Donitz, Tschechoslowakische Republik, *Briketts aus brikettierfähigen Braunkohlen*, dad. gek., daß die Rohkohle beliebig weit bis unter den für die Brikettierung üblichen W.-Geh. (13—18%) heruntergetrocknet u. vor der Brikettierung mit einer gewissen Menge W.-Dampf befeuchtet wird, jedoch nicht bis auf den sonst üblichen W.-Geh. der zu brikettierenden Kohle. — Man erhält so ohne Anwendung eines Bindemittels Briketts mit einer um 100% erhöhten Festigkeit. (D. R. P. 644 221 Kl. 10b vom 13/1. 1932, ausg. 27/4. 1937.) DERSIN.

E. O. Persson, Gävle, und **E. R. Gustafsson**, Djursholm, Schweden, *Holzkohlebrikett*. Als Bindemittel verwendet man Torf u. eingecngte Sulfitablauge. (Schwed. P. 88 991 vom 13/1. 1932, ausg. 13/4. 1937.) DREWS.

I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges., Frankfurt a. M., *Thermische Behandlung von Brennstoffen*. Zur trockenen Dest. fester Brennstoffe, zur Spaltung u. zur Polymerisation von KW-stoffen sollen App. aus Chromstählen dienen, deren Geh. an Si über 1% beträgt u. die, wenn der Stahl weniger als 0,2% Ni enthält, auch weniger als 1% Si, z. B. 0,4—0,8%, enthalten können. Der Geh. an Cr soll über 25% betragen. Man leitet z. B. Propan durch ein auf etwa 800° erhitztes Rohr, das aus einem Chromstahl mit 30—31% Cr, 67—68% Fe u. 1,4% Si neben Verunreinigungen besteht, u. erhält ein Gas, das in Vol.-% enthält: 10 höhere Olefine, 28 C_2H_4 , 15 H_2 , 6 Methanhomologe u. 41 CH_4 . — Beim Durchleiten von Butan durch ein Rohr aus Stahl mit 31% Cr, 0,4—0,8% Si u. > 0,2% Ni bei etwa 800° erhält man ein Gas, das in Vol.-% enthält: 25 höhere Olefine, 13 C_2H_4 , 10 H_2 , 15 Methanhomologe u. 37 CH_4 . — Die mit diesen Stählen hergestellten oder überzogenen Vorr. bieten den Vorteil, daß sich auch bei längerer Betriebsdauer in ihnen keine Kohle abscheidet. (F. P. 811 991 vom 22/10. 1936, ausg. 27/4. 1937. D. Priorr. 8/11. 1935 u. 2/1. 1936.) DERSIN.

Maurice Felix Bertrand, Belgien, *Gasreinigungsmasse*. Einem Gemisch von Eisenoxyd (z. B. Rückstand des Bauxitaufschlusses oder Eisenerze) u. Sägemehl wird nach Zusatz von W. ein Bindemittel (z. B. 5% Na_2SiO_3), das mit der M. ein Gel bildet u. Stoffe wie Harze, Phenol, Kresol etwa in Mengen von 1% zugefügt. Die M. wird dann bis unterhalb 100° erhitzt, geformt u. die Formlinge langsam bei einer Temp. unterhalb 75° getrocknet. Das Bindemittel kann auch unlösl. Harze enthalten. Weiterhin kann der M. 10—25% Kalk zugesetzt werden. (E. P. 462 934 vom 21/3. 1936, ausg. 15/4. 1937.) HAUSWALD.

Barrett Co., New York, N. Y., V. St. A., *Entphenolierung von Teeren*. Teer oder Teeröle werden, gegebenenfalls auf Temp. oberhalb 125° vorgeheizt, teilweise dest. u. entphenoliert. Der 125° heiße Teer wird in innige Berührung mit einem Gemisch von Teerdämpfen gebracht. Dabei verdampft ein Teil des Teeres. Aus den Dämpfen extrahiert man die Teersäuren mit ätzalkal. Lsg., vor oder nach der Extraktion kühlt man ab, um die höher sd. Öle zu kondensieren. Die Restdämpfe bringt man immer wieder von neuem mit dem Teer in Berührung. (E. P. 448 109 vom 27/11. 1934, ausg. 2/7. 1936.) PROBST.

I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges., Frankfurt a. M., *Katalytische Reaktionen*, dad. gek., daß bei der *Hydrierung von KW-stoffen* oder *Cracking von Stoffen*, welche C in Ggw. von Sulfiden der Schwermetalle der 5. u. 6. Gruppe enthalten, 1. ein Metallsulfid angewandt wird, das durch Zers. eines S-haltigen Salzes bei erhöhten Temp., z. B. bei 300°, erhalten wurde, wobei bei der Herst. desselben darauf geachtet werden muß, daß keine oxydierenden Substanzen zugegen sind, 2. die O₂-haltigen Salze während oder nach der Zers. mit S₂ oder H₂S behandelt werden, 3. zur katalyt. M. Metallsulfide, welche aus C-haltigen Salzen dieser Metalle, S₂ u. H₂S hergestellt wurden, zugegeben werden. (Poln. P. 19318 vom 31/12. 1931, ausg. 17/2. 1934. D. Prior. 30/1. 1931.)

KAUTZ.

International Hydrogenation Patents Co. Ltd., Vaduz, Liechtenstein und **I. G. Farbenindustrie**, Frankfurt a. M., *Katalytische Reaktionen* nach dem Hauptpatent, dad. gek., daß man die Zers. der Sulfosalze mittels Metalle, bes. Schwermetallen, in wss. Lsg. eventuell in Ggw. eines organ. Lösungsm. vornimmt. Beispiel: Zu ½ Mol. frisch zubereitetem TiCl₄ in Bzl. gibt man allmählich 1 Mol. Ammoniumsulfowolframat in Cyclohexylamin zu u. kühlt in Wasser. Der entstandene Nd. wird abgesaugt u. mit trockenem H mit Zusatz von H₂S bei 300—400° behandelt. Man erhält eine grauschwarze M., die zu Tabletten gepreßt u. als Katalysator für die weitere Hydrierung verwandt wird. (Poln. P. 23159 vom 28/12. 1934, ausg. 12/8. 1936. D. Prior. 11/1. 1934. Zus. zu Poln. P. 19318; vgl. vorst. Ref.)

KAUTZ.

International Hydrogenation Patents Co. Ltd., Vaduz, Liechtenstein, *Katalytische Hydrierung von Kohlenwasserstoffen*. Über 70 (Gewichtsteile) eines Katalysators, welcher aus Ammoniumwolframat u. H₂S bei 5 at u. 410° erhalten wird, u. 30 MoBr₆ leitet man Mineralöl zusammen mit H₂ bei 400° u. 200 Atmosphären. Das erhaltene Prod. enthält 60% Benzin. (Poln. P. 24179 vom 26/11. 1932, ausg. 25/1. 1937. D. Prior. 7/1. 1932.)

KAUTZ.

International Hydrogenation Patents Co. Ltd., Vaduz, Liechtenstein, *Katalytische Hydrierung von Kohlenwasserstoffen*, dad. gek., daß man Katalysatoren anwendet, die aus Verb. des J mit As, Cu, Ti, Sn, Mn, Ni oder Co oder einem Gemisch derselben, bzw. aus Sulfiden der Metalle der 5. u. 6. Gruppe des period. Syst. bestehen. Mit diesen Katalysatoren werden bei 550° u. 200 at Fraktionen hydriert, die aus mineral. Ölen bei 140—160° übergehen. (Poln. P. 24181 vom 28/11. 1932, ausg. 28/1. 1937. D. Prior. 7/1. 1932.)

KAUTZ.

I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges., Deutschland, *Zerlegen von Emulsionen aus Öl, Wasser und festen Stoffen*. Die Trennung derartiger Emulsionen mittels H₂SO₄ benötigt im allg. große Mengen Säure (bis 5%). Behandelt man aber die Emulsionen zunächst in der Wärme mit Salzlsgg. von Salzen der Erdalkalien oder des Mg, wie MgCl₂, CaCl₂, so scheidet sich hierbei die Hauptmenge des W. ab, so daß nur noch eine Nachbehandlung mit etwa 1% H₂SO₄ erforderlich ist, um ein schlamm- u. wasserfreies Öl zu erhalten. (F. P. 811961 vom 21/10. 1936, ausg. 27/4. 1937. D. Prior. 5/11. 1935.)

J. SCHMIDT.

Tretolite Co., Webster Groves, Mo., übert. von: **Melvin de Groot**, St. Louis, und **Bernhard Keiser**, Webster Groves, Mo., V. St. A., *Zerstören von Erdöl-Wasseremulsionen*. Als Demulgierungsmittel für Erdöl-W.-Emulsionen werden Ester verwendet, wie man sie durch Veresterung von Oxyfettsäureamiden mit mehrbas. Säuren, wie Bernstein-, Malein-, Fumar-, Äpfel-, Citronen-, Oxal-, Pimelin-, Wein-, Glutar-, Diphen-, Naphthoe-, Suberin-, Azelain-, Sebaminsäure, erhält. Als Oxyfettsäuren werden bes. die Oxydationsprodd. von Ricinusölsäure, Leinsamenölsäure, Cornölfettsäuren verwendet. Die Säuregruppen der Demulgierungsmittel können durch Alkalien oder organ. Basen neutralisiert sein. (A. P. 2078652 vom 6/6. 1936, ausg. 27/4. 1937.)

J. SCHMIDT.

Tretolite Co., Webster Groves, Mo., übert. von: **Melvin de Groot**, St. Louis, und **Bernhard Keiser**, Webster Groves, Mo., V. St. A., *Zerstören von Erdöl-Wasseremulsionen*. Als Demulgierungsmittel für Erdöl-W.-Emulsionen werden Amide von reinigend wirkenden Fettsäuren oder Oxyfettsäuren, wie Ricinolsäureamid, Oxyricinolsäureamid, Oxystearinsäureamid, Dioxystearinsäureamid, Polyricinolsäureamid verwendet. (A. P. 2078653 vom 6/6. 1936, ausg. 27/4. 1937.)

J. SCHMIDT.

Tretolite Co., Webster Groves, Mo., übert. von: **Melvin de Groot**, St. Louis, Mo., V. St. A., *Zerstören von Erdöl-Wasseremulsionen*. Als Demulgierungsmittel für Erdöl-W.-Emulsionen werden Verb. verwendet von der Struktur $\text{R} > \text{CO}$, wo R einen

aliphat. Rest mit 11—22 C-Atomen, der eine aromat. Sulfosäure enthält, bedeuten, wie die Verb. $[C_{17}H_{34}(OH)(C_6H_3NaSO_3)]_2CO$. Diese Verb. erhält man durch Behandlung von *Oleon* ($C_{17}H_{33}$)₂CO mit H₂SO₄ u. anschließende Kondensation mit Phenolsulfosäure bei etwa 30—35° (Temp. soll nicht über 40° steigen!). Gegebenenfalls unterstützt man die Kondensation durch Einleiten von SO₂. Die Ketosulfosäure ist in W. lösl. u. wird anschließend mit Alkali oder organ. Basen neutralisiert. (A. P. 2 078 654 vom 8/6. 1936, ausg. 27/4. 1937.) J. SCHMIDT.

Tretolite Co., Webster Groves, Mo., übert. von: **Melvin de Groot**, St. Louis, Mo., V. St. A., *Zerstören von Erdöl-Wasseremulsionen*. Als Demulgierungsmittel für Erdöl-W.-Emulsionen werden die saueren Ester von mehrbas. starken Carbonsäuren, wie Citronen-, Fumar-, Malein-, Äpfel-, Oxal-, Phthalsäure mit einwertigen aliphat. Alkoholen, wie Butanol, Amylalkohol, Propanol, verwendet. Die Säuren sollen bei 18—25° eine Dissoziationskonstante von über $7 \cdot 10^{-4}$ aufweisen. Bes. geeignet ist Monobutylphthalat. (A. P. 2 078 655 vom 13/6. 1936, ausg. 27/4. 1937.) J. SCHMIDT.

Eesti Patendi Aktsiaselts, Tallinn, Estland, *Gewinnung schwer kondensierbarer Kohlenwasserstoffe aus Schwel-, Crack- und Erdgasen* durch eine unmittelbare Kühlung mittels tiefgekühlter Salzsgg. u. nachfolgender Waschung mit tiefgekühltem, kaltebeständigem Öl, dad. gek., daß das Washöl zunächst nicht weiter als bis -3° vorgekühlt, dann durch ein Salzfilter geleitet u. erst hierauf auf die zur Auswaschung der KW-stoffe erforderliche Temp. von etwa bis -15° tiefgekühlt wird. (D. R. P. 642 806 Kl. 26 d vom 22/5. 1935, ausg. 16/3. 1937. Estland. Prior. 24/5. 1934.) HAUSW.

Rheinmetall-Borsig A.-G., Berlin, und **Karl Geissen**, Berlin, *Zersetzung von Destillationsgasen oder -dämpfen*. Die Gase u. Dämpfe werden durch frischen Koks, bes. Halbkoks, in einer Zers.-Einrichtung ein oder mehrmals hindurchgeleitet. Um eine zu weit gehende Zers. zu vermeiden, können die Gase vor ihrem Eintritt in den Zers.-Raum gekühlt werden. Die Gase oder Dämpfe werden mit solcher Geschwindigkeit durch die Koks-schichten geführt, daß der Koks in eine wallende oder wirbelnde Bewegung kommt. (F. P. 809 313 vom 10/8. 1936, ausg. 1/3. 1937. D. Prior. 12/11. 1935 u. 22/11. 1936.) HAUSWALD.

Standard Oil Development Co., übert. von: **Harold Sydnor**, Westfield, N. J., V. St. A., *Spaltverfahren*. Mineralöl wird nach Vorwärmung in einer Erhitzerschlange u. Spaltkammer bei etwa 510° u. 53 at gespalten, worauf die gesamten Prodd. ohne Entspannung in einen Abscheider gelangen, in dem sie in Dämpfe, die in den oberen Teil einer Fraktionierkolonne gelangen, u. fl. Rückstände, die unter Entspannung im unteren Teil der genannten Kolonne einer Nachverdampfung unterworfen werden, getrennt werden. Die bei der Nachverdampfung anfallenden Dämpfe gelangen in den oberen Teil der Kolonne. Eine Zwischenfraktion aus der Kolonne dient als Beschickungsgut für die Spaltzone. Das Frischöl wird nach Vorwärmung teils in den oberen, teils in den unteren Teil des Abscheiders eingeleitet u. hier bereits einer weitgehenden Zerlegung unterworfen. (A. P. 2 078 899 vom 23/7. 1932, ausg. 27/4. 1937.) J. SCHMIDT.

Universal Oil Products Co., übert. von: **John B. Barnes**, Chicago, Ill., V. St. A., *Spaltverfahren*. Mineralöl wird bei etwa 25 at u. 485° in einer Erhitzerschlange u. einer Spaltkammer gespalten. Aus der Spaltkammer werden die Dämpfe in eine 2. Spaltkammer abgezogen, die hier verbleibenden Dämpfe werden der Fraktionierkolonne zugeleitet. Gleichzeitig wird oben in die 2. Spaltkammer ein Rücklauföl aus der Fraktionierzone nach Spaltung bei etwa 520° u. 28 at eingeleitet. Die Rückstände aus beiden Spaltkammern werden unter Entspannung auf etwa 3,5 at einer Nachverdampfung unterworfen u. die hierbei anfallenden Dämpfe der Fraktionierkolonne zugeleitet. Man erhält etwa 55% Bzn. mit einer Octanzahl von 76 u. ein außerordentlich hochwertiges Heizöl, das weniger als 0,1% suspendierte Kohle enthält. (A. P. 2 079 148 vom 28/9. 1932, ausg. 4/5. 1937.) J. SCHMIDT.

Universal Oil Products Co., Chicago, übert. von: **Carbon P. Dubbs**, Wilmette, Ill., V. St. A., *Spaltverfahren*. Mineralöl wird zunächst in einer Erhitzerschlange gespalten u. dann in einer Verdampferkammer, in der ständig eine große Menge fl. Öl sein soll, in fl. Rückstände u. Dämpfe zerlegt. Die Dämpfe werden in einer Fraktionierzone in Endprod. u. Rücklauf zerlegt, der als Ausgangsöl für die Spaltzone dient. Ein Teil des Endprod. wird wieder als Kolonnenrücklauf oben in die Kolonne aufgegeben, wo er zunächst eine Rohrschlange durchfließt u. dann in die Kolonne eintritt. Das Ausgangsöl wird entweder in der Kolonne nur mittels einer Rohrschlange indirekt vorgewärmt u. dann der Spaltzone zugeleitet oder nach der Vorwärmung in der Nähe

der Eintrittsstelle für die Spaltdämpfe in die Kolonne eingeführt. (A. P. 2 079 159 vom 13/9. 1922, ausg. 4/5. 1937.) J. SCHMIDT.

Universal Oil Products Co., übers. von: **Jacob Benjamin Heid**, Chicago, Ill., V. St. A., *Spaltverfahren*. Mineralöl wird in einer Erhitzerschlange bei etwa 480° u. 17 at gespalten, die Spaltprodd. werden unter Entspannung einer Verdampfung unterworfen u. die entstehenden Dämpfe in Bzn., Zwischenfraktion u. Rücklauföl fraktioniert. Das im Verdampfer nicht Verdampfte u. das Rücklauföl werden einer Verkokungszone zugeleitet, in die als Heizmittel unten die Zwischenfraktion nach Spaltung bei etwa 510° u. 28 at eingeleitet wird. Die Dämpfe aus der Verkokungszone gelangen in die Fraktionierkolonne. (A. P. 2 079 168 vom 7/6. 1934, ausg. 4/5. 1937.) J. SCHMIDT.

Gasoline Products Co., Inc., Newark, N. J., übers. von: **Harold V. Atwell**, White Plains, N. Y., V. St. A., *Spaltverfahren*. Schwere Mineralöle werden unter Druck unter strengen Bedingungen gespalten u. die Spaltprodd. nach Passieren einer Rk.-Kammer u. Verdampfung unter Entspannung in Gase u. Bzn. einerseits u. Rücklauföl, das in die Spaltzone zurückgeleitet wird, andererseits fraktioniert. Aus den Benzinen u. Gasen wird stabilisiertes Bzn. mit einem Endsiedepunkt von etwa 125—160° gewonnen, u. dann werden die Gase einer Polymerisation unter hohem Druck unterworfen. Die erhaltenen Prodd. werden fraktioniert u. die restlichen Gase therm. gespalten, aus ihnen fl. Anteile herauskondensiert u. sie dann wieder der Polymerisationszone zugeleitet. (Can. P. 363 179 vom 27/8. 1934, ausg. 5/1. 1937. A. Prior. 19/9. 1933.) J. SCHMIDT.

Gasoline Products Co., Inc., Newark, N. J., übers. von: **George Armistead jr.**, Scarsdale, N. Y., V. St. A., *Spaltverfahren*. Hochsd. Mineralöle werden auf Bzn. unter Druck gespalten u. die Spaltprodd. durch eine Rk.-Kammer geleitet. Anschließend werden sie in mehreren hintereinandergeschalteten Fraktionierkolonnen aufgearbeitet. Das Frischöl wird auf die 1. Kolonne aufgegeben. Der Rücklauf aus dieser Kolonne wird in einer bes. Kolonne erneut fraktioniert. Das hierbei anfallende Rücklauföl wird in die Rk.-Kammer eingeleitet. Ein Zwischenkondensat u. das Destillat aus dieser Zone bilden die Ausgangsöle für die Spaltzonen, hierbei wird das Zwischenkondensat den strengeren Bedingungen unterworfen, worauf beide Spaltprodd. in die Rk.-Kammer in verschied. Höhen eingeleitet werden. (Can. P. 363 180 vom 12/10. 1934, ausg. 5/1. 1937. A. Prior. 9/11. 1933.) J. SCHMIDT.

Gasoline Products Co., Inc., Newark, N. J., übers. von: **Walter E. Lobo**, Westfield, N. J., V. St. A., *Erhitzen von Mineralölen auf Spalttemperatur*. Die Erhitzung der Mineralöle zwecks Spaltung erfolgt zunächst in hintereinander geschalteten u. durch Wärmeleitung beheizten Rohren, dann in engeren, parallel geschalteten u. durch Wärmestrahlung beheizten Rohren. Vorrichtung. (A. P. 2 079 219 vom 16/11. 1934, ausg. 4/5. 1937.) J. SCHMIDT.

Standard Oil Development Co., übers. von: **Eugene R. Smoley**, Fort Wayne, Ind., V. St. A., *Raffination von leichten Spaltdestillaten*. Leichte Spaltdestillate werden auf etwa 280—400° u. etwa 7 at erhitzt, darauf durch eine hohe Schicht von Adsorptionsmitteln von unten nach oben hindurchgeleitet, darauf in zwei Stufen fraktioniert, wobei in der 1. Stufe schwere Polymerisate abgetrennt u. aus dem Syst. entfernt werden u. das in der 2. Stufe anfallende Rücklauföl zur 1. Kolonne zurückgegeben wird. Hinter der 2. Fraktionierstufe werden die dampfförmig verbleibenden Anteile noch durch ein zweites Filter von Adsorptionserde geleitet u. dann kondensiert. (A. P. 2 077 494 vom 30/6. 1933, ausg. 20/4. 1937.) J. SCHMIDT.

Demetrio Getzel, Rom, *Gewinnung von Ölen aus Spalt- und Raffinationsrückständen*. Diese werden in Ggw. von Metallchloriden auf etwa 250° erhitzt u. die entweichenden Öldämpfe unterhalb 300° über Oxyden von Fe, Zn, Pb gereinigt. (It. P. 309 332 vom 10/10. 1932.) J. SCHMIDT.

Texas Co., New York, N. Y., übers. von: **Rufus I. Savage jr.**, Port Arthur, Tex., V. St. A., *Aufarbeiten von Säureschlamm*. Säureschlamm wird zunächst von wss. Säure befreit, dann in einer Kolonne unter Zuführung von etwa 400° heißem beständigem Öl (Gasöl) von den zersetzlichen S-Verbb. u. den Leichtölen befreit, darauf auf etwa 315° in einer Erhitzerschlange unter Druck erhitzt u. in einen Verdampfer entspannt. Die anfallenden Dämpfe werden in Leichtöl, Mittelöl u. Schweröl fraktioniert. Das Mittelöl dient zum Verdünnen des Säureteers u. als Wärmeüberträgeröl zur Zers. der S-Verbb. des Säureteers. (A. P. 2 078 882 vom 13/6. 1934, ausg. 27/4. 1937.) SCHMIDT.

Standard Oil Development Co., übers. von: **Chester L. Read**, Jersey City, und **Paul J. Harrington**, Westfield, N. J., V. St. A., *Aufarbeiten von Säureschlamm*. Um

Säureschlamm aus schweren Ölen aufzuarbeiten, vermischt man sie zunächst mit einem Öl, das aus einem Säureschlamm aus leichten Ölen (Leuchtöl) erhalten wurde, verd. darauf das Gemisch mit W., erhitzt, läßt das Gemisch sich in Säure u. Öl scheiden u. zieht beide Phasen getrennt aus dem Behandlungskessel ab. (A. P. 2 079 424 vom 27/12. 1933, ausg. 4/5. 1937.) J. SCHMIDT.

M. W. Kellogg Co., New York, N. Y., und **Standard Oil Co.**, Chicago, Ill., übert. von: **Joseph K. Roberts**, Hammond, Ind., und **Percy C. Keith jr.**, Bernardsville, N. J., V. St. A., *Gewinnung von stabilisiertem Benzin aus Gasen*. KW-stoffe werden aus Gasen mittels Washöl bei etwa 3—3,5 at mit Washöl ausgewaschen u. darauf aus dem Washöl in einer Kolonne bei etwa 2,5—3 at abgetrieben. Aus den Dämpfen wird ein 1. Kondensat gewonnen, das in den Absorptionsturm zurückgeht, worauf die Gase weiter gekühlt werden unter Gewinnung eines 2. Kondensates, das in einer 2. Fraktionierkolonne stabilisiert wird unter etwa 7—28 at. Die hierbei entweichenden Gase werden entspannt u. die hierbei frei werdende Kälte dient zur Kondensation der Dämpfe aus der 1. Fraktionierkolonne zwecks Abscheidung des 2. Kondensates. (A. P. 2 077 344 vom 16/11. 1934, ausg. 13/4. 1937.) J. SCHMIDT.

Universal Oil Products Co., übert. von: **Fred B. Behrens**, Chicago, Ill., V. St. A., *Raffination von Benzin*. Um aus Bzn. die harzbildenden Peroxyde zu entfernen, filtriert man es durch gebrannten Magnesit u. fügt dann ein bekanntes Antioxydationsmittel zu. (A. P. 2 076 524 vom 22/5. 1933, ausg. 13/4. 1937.) J. SCHMIDT.

Texas Co., New York, übert. von: **William M. Stratford**, New York, N. Y., V. St. A., *Raffination von Benzin*. Spaltbenzine werden zwecks Entfernung der leicht verharzenden Anteile bei etwa 425—480° u. 70—140 at mit feinverteiltem Alkalimetall behandelt u. anschließend rektifiziert. (A. P. 2 078 468 vom 16/11. 1932, ausg. 27/4. 1937.) J. SCHMIDT.

Phillips Petroleum Co., übert. von: **Malcolm P. Youker**, Bartlesville, Okla., V. St. A., *Stabilisieren von Benzin*. Man behandelt Rohbenzin bei etwa 400—620°, vorzugsweise bei etwa 480—620°, u. bis zu etwa 210 at in einer Erhitzerschlange, fraktioniert dann bei etwa 7—35 at in Gas u. leichte KW-stoffe, stabiles Motorenbenzin, Heizöl u. Rücklauf, der nochmals therm. behandelt u. darauf in die Fraktionierkolonne zurückgeleitet wird. Die unter gleichem Druck aus den Gasen kondensierten leichten KW-stoffe werden erneut mit dem Rohbenzin erhitzt u. hierbei zu Bzn. polymerisiert. (A. P. 2 076 013 vom 5/7. 1933, ausg. 6/4. 1937.) J. SCHMIDT.

Standard Oil Development Co., V. St. A., *Aromatisieren von Benzin*. Man behandelt Bzn. bei 480—565° über aktivierten Al-haltigen Bleicherden, wobei die Behandlungsdauer so gewählt wird, daß leichte KW-stoffe mit einem Mol.-Gew. unter dem des Butans höchstens in Mengen bis zu 3% gebildet werden. (F. P. 811 792 vom 12/10. 1936, ausg. 22/4. 1937. A. Prior. 17/12. 1935.) J. SCHMIDT.

Ellis-Foster Co., übert. von: **Carleton Ellis**, Montclair, N. J., V. St. A., *Motortreibmittel*. Um bei der Spaltung von KW-stoffölen, bes. Gasölen, Bznn. mit hohem Geh. an Aromaten zu erhalten, werden die Spaltdämpfe bei etwa 200—315° in Ggw. von Luft bei etwas geringerem Druck als in der Spaltzone einer Dehydrierung unterworfen u. anschließend die Bznn. mit einem End-Kp. bis etwa 260° herausdestilliert. (A. P. 2 077 994 vom 14/9. 1933, ausg. 20/4. 1937.) J. SCHMIDT.

Eugene C. Mills, Berkeley, Cal., V. St. A., *Herstellung von Motortreibmitteln*. Gasförmige KW-stoffe werden bei Ggw. von mit Cuprochlorid getränkter Kohle (Koks) bei etwa Dunkelrotglut der Einw. eines hochfrequenten Stromes ausgesetzt. (Can. P. 360 619 vom 24/1. 1935, ausg. 22/9. 1936. A. Prior. 8/1. 1935.) PROBST.

I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges., Frankfurt a. M., *Motortreibmittel*. Um aus Bznn. hochklopffeste Treibstoffe zu gewinnen, zerlegt man die Treibstoffe in eine hoch- u. eine niedrigd. Fraktion u. extrahiert die hochsd. oder beide mit Acetonitril u. vermischt die anfallenden hochklopffesten Extrakte miteinander oder mit anderen Benzinen. (E. P. 463 742 vom 13/11. 1935, ausg. 6/5. 1937.) J. SCHMIDT.

„S. A. L. N. A.“ **Soc. Anonima Lavorazione Nafte ed Affini**, Mailand, *Herstellung von Treibstoffen*. Gemische von Benzinen u. Bzl. werden mit geringen Mengen nitrierter mehrwertiger Alkohole versetzt. Geeignet ist bes. *Nitropentaerythrit*. (It. P. 309 329 vom 8/9. 1932.) J. SCHMIDT.

Moritz Gaertner, Jackson Heights, N. Y., V. St. A., *Heizöl*. Schweres Heizöl wird unter Zusatz von etwas W. u. von Stabilisatoren, wie Dextrin, Stärke, Saponin, Harz, Terpentinöl, Holzdestillate, Teeröle, Pineöl, Seife, Phenol, Süßholzextrakte, mit Luft emulgiert, so daß das Heizöl Luftbläschen in feinsten Verteilung enthält, die auch bei

Lagerung bei Atmosphärendruck nicht entweichen. (A. P. 2 077 406 vom 21/4. 1928, ausg. 20/4. 1937.) J. SCHMIDT.

Gustaw Woyslaw, Warschau, *Schmiermittel*. Man rührt Schmieröl bei 15—100° während 1—1½ Stdn. mit 0,05—10% eines Stabilisators ein, gibt 0,03—25,0% feingemahlene Graphit zu, rührt weitere 1—1½ Stdn. u. verd. zuletzt mit der 4—100-fachen Menge frischen Öls. (Poln. P. 23 943 vom 25/1. 1936, ausg. 3/12. 1936.) KAUTZ.

Texas Co., New York, übert. von: **Le Roy G. Story**, Glenham, N. Y., V. St. A., *Schmieröl*. Paraffinhaltige Öle, wie Paraffin, Vaseline, Paraffinachsöl, Paraffinschlamm, werden bei etwa 400—590° u. bis 7 at gespalten, wobei große Mengen ungesätt. Verb. erhalten werden. Die Spaltprod. werden fraktioniert, die Schmierölfractionen bei etwa 25 bis —3° mit etwa 10—12% Cl₂ chloriert u. das Rk.-Prod. anschließend über AlCl₃ oder ähnlichen FRIEDEL-CRAFTSSchen Katalysatoren bei etwa 10—55° polymerisiert. Man erhält Schmieröle mit außerordentlich hohem Viscositätsindex. (A. P. 2 077 781 vom 1/8. 1934, ausg. 20/4. 1937.) J. SCHMIDT.

Standard Oil Co., Chicago, Ill., übert. von: **Frederick W. Sullivan jr.**, und **Bernard H. Shoemaker**, Hammond, Ind., und **Kenneth Taylor**, Chicago, Ill., V. St. A., *Schmieröl*. Um eine Schlammbldg. u. eine Verfärbung von Schmierölen zu verhindern, setzt man ihnen in der Wärme unter Druck 0,5—3% wss. Alkalicarbonat zu, mischt gut durch u. entspannt soweit, daß das W. verdampft, wodurch das Alkalicarbonat feinstverteilt im Öl suspendiert wird. (A. P. 2 079 051 vom 15/3. 1933, ausg. 4/5. 1937.) J. SCHMIDT.

N. V. de Bataafsche Petroleum Maatschappij, den Haag, Holland, *Verbesserung von mineralischen Schmierölen*. Um die Schmierfähigkeit („oiliness“) von Schmierölen zu verbessern, setzt man ihnen bis etwa 12% Oxydationsprod. aus KW-stoffen zu, die durch Polymerisation oder Kondensation ungesätt. KW-stoffe, z. B. gespaltene Paraffinöle, erhalten wurden. (E. P. 463 388 vom 26/10. 1936, ausg. 29/4. 1937, Holl. Prior. 31/10. 1935.) J. SCHMIDT.

Standard Oil Co. (Indiana), Chicago, Ill., übert. von: **Jack Robinson**, East Alton, Ill., und **Vanderveer Voorhees**, Hammond, Ind., V. St. A., *Entparaffinieren von Mineralölen*. Bei der Entparaffinierung von Mineralölen mit Hilfe von Propan wird die Abkühlung der Öllsg. stufenweise in mehreren Kühlkesseln, die von der zu kühlenden Lsg. von unten nach oben durchströmt werden, unter Verdampfung von Propan vorgenommen. Hierbei wird der Druck von Stufe zu Stufe erniedrigt, außerdem steigt die Verweilzeit der Öllsg. in den einzelnen Kesseln an, da der Querschnitt der Kessel von Stufe zu Stufe größer gewählt wird. Hierdurch wird eine gleichmäßige u. gut regelbare Kühlung, wie sie zur Erzielung eines gut abtrennbaren Paraffins erforderlich ist, erzielt. (A. P. 2 076 161 vom 22/7. 1935, ausg. 6/4. 1937.) J. SCHMIDT.

Standard Oil Co. (Indiana), Chicago, Ill., übert. von: **Joseph K. Roberts** und **Merris T. Carpenter**, Hammond, Ind., V. St. A., *Entparaffinieren von Kohlenwasserstoffölen*. Mineralöle werden mit einem Gemisch von Propan u. Butan (30: 70) gelöst u. auf etwa 65° erhitzt u. dann durch Verdampfen eines Teiles der Lösungsmittel auf etwa —35° abgekühlt u. das Paraffin abfiltriert. Um einen kontinuierlichen Filterbetrieb zu ermöglichen, sind 3 Kühlkessel vorgesehen, von denen einer gekühlt, einer entleert wird u. einer ständig gefüllt ist. (A. P. 2 077 712 vom 31/8. 1931, ausg. 20/4. 1937.) J. SCHMIDT.

Standard Oil Co. (Indiana), übert. von: **Robert E. Wilson**, Chicago, Ill., V. St. A., *Entparaffinieren von hochviscosen Ölen*. Man löst das zu entparaffinierende Öl in einem höher als Propan sd. KW-stoff, wie Butan, oder einem anderen Lösungsm., wie Aceton, Butanol, Isopropyläther, Butylacetat, Ameisensäureester, bei etwa 60°, kühlt die Lsg. auf etwa 20°, setzt verflüssigtes Propan zu, kühlt durch Verdampfen eines Teiles des Propans weiter, wobei das verdampfte Propan wieder verflüssigt u. der Lsg. erneut zugesetzt wird. Schließlich wird das abgeschiedene Paraffin abfiltriert. (A. P. 2 077 656 vom 31/8. 1931, ausg. 20/4. 1937.) J. SCHMIDT.

XX. Sprengstoffe. Zündwaren. Gasschutz.

M. Sasiadek, *Untersuchungen über Ionisation und Druck während der Explosionen fester Sprengstoffe*. Ein App. wird beschrieben, mit dem gleichzeitig der Verlauf des Druckes u. der Ionisation während der Explosion fester Sprengstoffe verfolgt werden kann. Hiermit werden entsprechende Unters. an rauchlosem u. schwarzem Pulver sowie an K-, Ag- u. Cu-Pikrat durchgeführt. Die Ionisationskurve verläuft anders als die Druckkurve; während der Druck nach Erreichung eines Maximums langsam

abnimmt, sinkt die Ionisation im Laufe eines Sekundenbruchteils (Größenordnung $\frac{1}{100}$ sec) auf einen sehr kleinen Wert ab. Die Ionisationskurve eilt der Druckkurve voraus, so daß das Ionisationsmaximum etwas schneller erreicht wird als das Druckmaximum. Ferner steigt sowohl der Ionenstrom als auch die gesamte Aufladung schneller als die angelegte Spannung; die Dauer des Ionisationsvorganges erweist sich als unabhängig von der angelegten Spannung. Der Ionisationsstrom nimmt proportional zur Ladedichte (in g/cm) zu. Die Beobachtungen sprechen dafür, daß die Ionisation in erster Linie durch die chem. Rkk. während der Explosion, weniger durch die Temp., bedingt ist; sie kann teilweise auch durch eine Elektronenemission glühender Teilchen (Kohle, Metalle, Oxide usw.) verursacht sein. Der Leitfähigkeitswert der Verbrennungsgase hängt vorwiegend von der Art des Sprengstoffes ab; obwohl die Explosionstemp. des Schwarzpulvers nach CRANZ erheblich tiefer liegt als die des rauchlosen Pulvers (2000° bzw. 2468°), ist die Ionisation im ersten Falle bedeutend größer. Bei allen vom Vf. untersuchten Explosivstoffen ist der Ionisationsstrom ungewöhnlich stark u. viel stärker als bei den bisher untersuchten Explosionen von Gasgemischen. Der zeitliche Verlauf des Ionisationsstromes entspricht der empir. Beziehung $I = c \cdot t^2$, wobei die Konstante c von der Spannung u. Ladedichte abhängt. (Z. Physik 104. 566—79. 1937. POSEN.) ZEISE.

Ferdinand Flury, *Über den chemischen Krieg*. Besprechung des Wesens des chem. Krieges ganz allg. vom Standpunkt des Wissenschaftlers. Suche nach Grundlagen für eine „Theorie der chem. Kriegführung“. (Gasschutz u. Luftschutz 7. 57—63. März 1937. Würzburg.) MIELENZ.

A. Grossmann, *Gasdemonstrationsversuche mit der Bürette*. 12 Verss. mit der BUNTE-RISCHBIETHschen Bürette für Vorträge über chem. Kampfstoffe. (Gasschutz u. Luftschutz 7. 99—100. April 1937. Altona.) MIELENZ.

Fritz Schwarz, *Experimentelle Studien über Yperitwirkung (inklusive Lewisitversuche)*. II. Mitt. (I. vgl. C. 1937. I. 2914.) Ergebnisse neuer Yperit- u. entsprechender Lewisitversuche. Lewisitwrkg. ist schwächer, Heilungstendenz günstiger als beim Yperit. (Protar 3. 59—61. Febr. 1937. Zürich, Univ.) MIELENZ.

Mil Pavlik, *Die Bestimmung der Stabilität von Sprengstoffen durch pH-Messung*. Einige Bemerkungen von dem Aufsatz gleichen Titels von M. DÉRIBÉRE (vgl. C. 1937. I. 2317.). Die vom Vf. früher (C. 1933. II. 3374) beobachteten Unregelmäßigkeiten bei der Best. der Stabilität von Nitrocellulose durch pH-Messung führt M. DÉRIBÉRE auf Oxydoredd.-Vorgänge zurück, die durch HNO₃ hervorgerufen werden. Vf. teilt hierzu unter Anführung einiger Verss. mit, daß der Einfl. der HNO₃ auf das Elektrodential nur gering ist u. daß in dem genannten Fall äußere Einflüsse, wie CO₂ aus der umgebenden Atmosphäre, Spuren von Säure oder Alkali, vornehmlich aus den Einlagerungsröhren, verantwortlich sind. Alle diese Fehlerquellen machen sich bei schlecht gepufferten Lsgg. mit hohem p_H bes. stark bemerkbar; eine solche Lsg. lag aber in dem Auszug der nur verhältnismäßig kurze Zeit bei 90—100° gelagerten Nitrocellulose vor. Die bei Verwendung einer Antimonelektrode auftretenden Potentialschwankungen, die Vf. bestätigt, kann man ebenfalls nicht ausschließlich auf Oxydoredd. zurückführen. Weiterhin Mitteilungen über die puffernde Wrkg. der dem Pulver u. der Nitrocellulose zugesetzten Verbindungen. (Rev. gén. Matières plast. 13. 82—84. März 1937. Semtin, Tschechoslowak. Sprengstoffabrik „Explosia“.) SCHLÖTZER.

M. Déribéré, *Zur Bestimmung der Stabilität von Sprengstoffen durch pH-Messung*. Vf. stellt zunächst Übereinstimmung seiner Ansichten mit denen PAVLIKS (vgl. vorst. Ref.) fest u. befaßt sich hierauf mit den Grundbegriffen des p_H, der Pufferung u. der Oxydoreduktionen. (Rev. gén. Matières plast. 13. 79—82. März 1937.) SCHLÖTZER.

Stanisław Herman, Mikołów, Polen, *Chloratsprengstoff*, der sich bei Grubengas- u. Kohlenstaubexplosionen nicht entzündet, dad. gek., daß man die Bestandteile, z. B. 64 (%) KClO₃, 20 NaCl u. 16 Zucker oder 50 KClO₃, 10 Dinitrotoluol u. 40 NaCl, einzeln mahlt u. den Härtegrad u. die D. derselben so wählt, daß sie annähernd gleich sind. Bei Gesteinsprengungen kann pulverisiertes Al oder Fe zugesetzt werden bzw. können diese pulverisierten Metalle das NaCl oder teilweise den C-Träger ersetzen. (Poln. P. 24 088 vom 2/5. 1935, ausg. 14/1. 1937.) KAUTZ.

O. Hassel, Oslo, Norwegen, *Herstellung von Urotropinperchlorsäureverbindungen* mit mehr als 2 Mol Perchlorsäure je Mol Urotropin (I) vorzugsweise zur Verwendung als *Sprengstoff*. I wird mit der zur Bldg. der gewünschten Verb. erforderlichen Menge Perchlorsäure, gegebenenfalls im Überschuß, behandelt. — Man verwendet z. B. soviel

Perchlorsäure, daß das Triperchlorat des I entsteht. Man stellt zweckmäßig zunächst das Mono- u. Diperchlorat u. darauf durch Zugabe weiterer Perchlorsäure das Triperchlorat her. Die Umsetzung wird in stark konz. wss. Legg., gegebenenfalls in Ggw. organ. Lösungsmittel, vorgenommen. — Das Triperchlorat detoniert nicht durch die Flamme, sondern verbrennt nach dem Anzünden verhältnismäßig ruhig. Durch schnelles Erhitzen auf etwa 350° im geschlossenen Raum detoniert es dagegen außerordentlich heftig. (N. P. 57831 vom 24/3. 1934, ausg. 12/4. 1937.) DREWS.

[russ.] Nikolai Alexandrowitsch Ssokolow, Theorie der Sprengstoffe. Moskau-Leningrad: Onti. 1937. (384 S.) 6 Rbl.

XXI. Leder. Gerbstoffe.

Robert M. Koppenhoefer, *Die natürlichen Fette der Rindshaut*. IV. *Der Einfluß des Äscherns auf die Fette der Rindshaut*. (III. vgl. C. 1937. I. 5091.) Das Kernstück einer 35 Tage lang konservierten Rindshaut wurde in Streifen geschnitten. Die eine Hälfte des Kernstückes wurde als Kontrollstück u. die andere Hälfte zu Äscherverss. verwendet. Die Kontrollstreifen wurden sofort in Narben-, Kollagen- u. Fleischspalt zerlegt u. wie in den früheren Verss. angegeben auf Fettgeh. geprüft. Die für die Äscherverss. reservierten Streifen wurden zunächst 24 Stdn. bei 20° in dest. W. geweicht u. anschließend 6 Tage bei 20° mit gesätt. Kalklg., die noch 6% CaO (auf Salzgewicht berechnet) enthielt, geäschert. Anschließend wurden die Streifen gespült. Ein Teil der Streifen wurde wiederum in die 3 Spalte zerlegt, während ein anderer Teil zuerst gestrichen u. danach gespalten wurde. Der beim Streichen gewonnene Grund wurde zum Teil so, wie er gewonnen war, extrahiert, während die Streifen infolge der starken Äscherschwellung nicht mit A., sondern mit CaCl₂ entwässert wurden. Das entwässerte Material wurde gemahlen u. danach wie bei den früheren Verss. extrahiert. Durch das Äschern wird der Gesamtfettgeh. des Kollagenspaltes nicht verändert. Ebenso tritt weder eine Verseifung, noch eine Entfernung von Triglyceriden auf. Dagegen wird durch die verschied. W-Werkstattarbeiten (Weichen, Äschern u. Streichen) ein erheblicher Teil der im Narbenspalt sitzenden Fette entfernt. Durch Streichen z. B. werden 67% der im Narbenspalt ursprünglich vorhandenen Fette entfernt. Außerdem werden die freien Fettsäuren des Narben- u. Kollagenspaltes beinahe vollständig neutralisiert. Die im Kollagen- u. Fleischspalt befindlichen Phosphorlipide werden durch Verseifung vollständig zerstört. Das im Narbenspalt sitzende Wachs wird durch die Weiche u. die verseifende Wrkg. des Äschers bis zu 67% entfernt. Während des Äscherns werden in ausgedehntem Maße Kalkseifen gebildet, die durch Neutralisation der freien Fettsäuren u. durch Verseifung der Phosphorlipide, Wachse u. Ester entstanden sind. Im Kollagenspalt bilden sie 8% u. im Narbenspalt sogar 32% des Gesamtfettes. Beachtliche Mengen von Fett konnten erst nach saurer Hydrolyse der betreffenden Hautschichten entfernt werden; sie stammen aus den freien Fettsäuren der im Ä. unlösl. Seifen. Das Cholesterin des Kollagenspaltes war durch das Äschern nicht angegriffen, während ca. 27% des Cholesterins aus dem Narbenspalt durch die Weiche u. den Äscher herausgelöst wurden. Durch das Streichen wird der Cholesterinverlust noch erhöht. Nur 4,6% der im Fleischspalt vorhandenen Fette wurden verseift. (Zahlreiche ausführliche Tabellen.) (J. Amer. Leather Chemists Ass. 32. 210—30. Mai 1937. Cincinnati, Ohio, Univ.) MECKE.

D. Burton und J. M. Harrison, *Zerstörung von lohgaarem Leder*. II. *Der Mechanismus der Schutzwirkung*. (I. vgl. C. 1937. I. 2076.) Sowohl mit Catechingerbstoffen (Mimosa u. Quebracho), als auch mit Pyrogallolgerbstoffen (Myrobalanen) gegerbte Leder, die nach der Gerbung 5% NaCl, 5% Na₂SO₄ oder 5% Na-Citrat aufgenommen hatten, wurden mit 2,5% bzw. 5% H₂SO₄ nachbehandelt. Durch diese H₂SO₄-Einw. war bei den mit 5% NaCl bzw. 5% Na₂SO₄ behandelten Ledern der pH-Wert bis auf 1,0—1,6 herabgesetzt, während bei den mit 5% Na-Citrat nachbehandelten Ledern der pH-Wert nicht so weitgehend gefallen war. Dies beruhte auf der Bldg. von Na₂SO₄ aus Na-Citrat u. der zur Einw. gelangten H₂SO₄. Bei Prüfung mit dem Peroxydtest fanden nun Vff., daß auch verschied. der obigen Leder mit niedrigem pH-Wert kaum oder gar nicht angegriffen worden waren. (J. int. Soc. Leather Trades Chemists 21. 232—35. Mai 1937.) MECKE.

Vittorio Casaburi, *Rissig werdende Kalbsfelle*. Bericht über den Einfl. der Gerbung u. des Gerbmittels sowie die Art u. Ausführung der Fettung auf die Eigg. u. Lager-

festigkeit von Kalbsledern. Instruktive Tabellen im Original. (Boll. R. Staz. sperim. In. Pelli Materie concianti 14. 169—83. 1936. Neapel.) GRIMME.

M. G. Fuchs, *Schnellmethode zur Herstellung von Sohlenleder*. Ein schnelles Durchgerben der Häute wird durch die Vorbehandlung der Blößen mit Chromsalzen erreicht. Die Vorbehandlung wird in Trommeln vorgenommen, Cr-Verbrauch 0,5—1% Cr₂O₃ auf Blößengewicht bezogen; Basizität etwa 40%. Der pH-Wert des so behandelten Prod. soll nicht unter 4,4 sein. Genaue Beschreibung der Arbeitsweise. (Leder- u. Schuhwarenind. d. SSSR [russ.: Koshewenno-obuwnaja Promyschlennost SSSR] 15 Nr. 10. 31—32. Okt.) SCHACHOWSKOY.

A. Kraus, *Grundiermittel für Spalt- und Lackleder auf Nitrocellulosegrundlage*. Vf. hat Spalte, die mit Calafene, Latex u. Methylcellulose als Grundiermittel behandelt u. dann weiter zugerichtet waren, nach 1 Jahr Lagerung auf das Absperrvermögen des Grundiermittels, die Haftfestigkeit der darüber gelegten Kolloidiumdeckfarbe u. auf die Gesamtbeurteilung des zugerichteten Spaltes geprüft. Calafene, allein verwendet, läßt noch zu wünschen übrig. Latex, allein verwendet, würde ein Nichthaften der Deckfarbe verursachen. Durch Auftragen einer weiteren Schicht Calafene auf die Latexgrundschrift erzielt man ein brauchbares Grundiermittel. Methylcellulose zeigt günstige Wrkg. u. erweist sich als brauchbares Grundiermittel, bes. wenn es mit einem entsprechenden Weichmachungsmittel zügiger gemacht worden ist. Verss. mit einem Grundiermittel aus einer homogenisierten wss. Nitrocelluloselackemulsion ergaben, daß die Emulsion ein gutes Absperrvermögen besitzt. Durch Variieren der Lackzus. (Nitrocellulose: Weichmacher, wie auch Lack: W.) läßt sich die Wrkg.-Weise des Emulsionslackes in weiten Grenzen verschieben. (Ledertechn. Rdsch. 29. 33—34. Mai 1937.) MECKE.

Beppe Bocca, *Kann man die Verwendung von „Quebracho“ bei der vegetabilischen Gerbung aufgeben?* Vf. empfiehlt die Verringerung des Anteiles von Quebrachoextrakt in den Gerbbrühen zugunsten heim. Produkte. (Boll. R. Staz. sperim. In. Pelli Materie concianti 15. 8—13. 1937.) GRIMME.

Cesare Schiaparelli, *Ersatz für Quebrachoextrakt*. Als Ersatz für Quebrachoextrakt kommt vor allem Kastanienextrakt in Frage. (Boll. R. Staz. sperim. In. Pelli Materie concianti 15. 38—42. 28/2. 1937.) GRIMME.

G. Ferretti, *Ersatz für Quebrachoextrakt*. Vf. empfiehlt Rückgang auf 30% Quebrachoextrakt in den Gerbbrühen zugunsten von Mimosenextrakt. (Boll. R. Staz. sperim. In. Pelli Materie concianti 15. 43—44. 28/2. 1937. Neapel.) GRIMME.

Giorgio Chiera, *Ersatz für Quebrachoextrakt*. Vf. tritt für Ersatz des Quebrachoextraktes durch Kastanienextrakt mit einem Zusatz von künstlichen Gerbmitteln ein. (Boll. R. Staz. sperim. In. Pelli Materie concianti 15. 87—88. 31/3. 1937. Turin.) GRIMME.

L. Pollak, *Neue Tanigane US, extra A und extra B*. (Vgl. C. 1937. I. 2076.) Zusammenstellung einiger Analyseergebnisse von Ledern, die teils unter Zusatz von obigen Taniganen, teils nur mit Tanigan extra B ausgerbt sind. Aus diesen Analysendaten ist zu erschen, daß der Taniganzusatz keinen Einfl. auf die Zus. der Leder ausübt. Bes. sind auch die Differcnzzahlen u. der Aschegeh. gegenüber den Werten von reinen lohlgaren Ledern unverändert. Ebenso liegt auch nicht der leiseste Verdacht einer Säurewrkg. vor. (Gerber 63. 40—41. 10/5. 1937. Aussig.) MECKE.

F. Stäther, *Die Prüfung und Beurteilung von Kunstleder und Lederersatzmaterialien*. Angaben über den Begriff „Kunstleder“ (1. Gewebe oder filzartige Stoffe, die lederähnliche Eigg. haben oder nachahmen u. 2. Pappen mit lederähnlichen Eigg., die mindestens 40 Gew.-% Ledersubstanz enthalten, Schuhabsatzpappen, wenn sie mindestens 65% Ledersubstanz enthalten). Kunsterzeugnisse, die diesen Begriff „Kunstleder“ nicht entsprechen, fallen unter den Begriff „Lederersatz“. Außerdem bringt Vf. genaue Unters.-Methoden mit Angabe der Mindestanforderungen an Reiß-, Stichausreißfestigkeit, W.-Dichtigkeit u. Aufnahme, Biegsamkeit, Abnützungswiderstand, sowie Angaben über die chem. Unters., bes. die des pH-Wertes u. des Kautschukgehaltes. (Chemiker-Ztg. 61. 445—47. 29/5. 1937. Freiberg/Sa., Deutsche Vers.-Anst. f. Lederind.) MECKE.

Vittorio Casaburi, Neapel, *Eisengerbung*. Man gerbt mit Ferrisalzlsgg., die mit Citronensäure versetzt sind. (Ital. P. 339 954 vom 22/1. 1936.) SEIZ.

I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges., Frankfurt a. M., *Wasserlösliche Kondensationsprodukte mit Gerbwirkung*. Sulfitcelluloseablauge wird zusammen mit Phenolen der Bzl.-Reihe oder deren Derivv. u. außerdem mit organ. Sulfonsäuren in Ggw. niedrig-

mol. Aldehyde oder Ketone behandelt. — Beispiel: 200 (Gewichtsteile) Sulfitablauge (D. 1,28) werden mit 20 Phenol u. einer Lsg. von 30 β -Naphthalinsulfonsäure in 70 W. sowie 75 30⁰/₁₀₀ig. Formaldehyd vermischt. Darauf gibt man Natronlauge (D. 1,33) bis zur alkal. Rk. hinzu u. erhitzt 3 Stdn. auf 90—100°. Die Rk.-M. wird mit W. verd. u. mit 20 Ameisensäure angesäuert. (Schwed. P. 88 823 vom 18/10. 1935, ausg. 23/3. 1937.) DREWS.

Bernh. H. Olsen, Tromsø, Norwegen, *Lederimprägnierungsmittel*. Es enthält 1 (Gewichtsteil) Schweineschmalz, $\frac{4}{5}$ Teer, $\frac{2}{5}$ Leinöl, $\frac{1}{6}$ Vaseline, $\frac{1}{10}$ Petroleum, $\frac{1}{20}$ Harz u. $\frac{1}{100}$ Wachs. (N. P. 57 838 vom 13/10. 1936, ausg. 12/4. 1937.) DREWS.

A. Th. Böhme, Chem. Fabrik, Dresden, *Wasserdichtmachen von Leder*, gek. durch die Verwendung von Sulfonierungsprodd. von stearinarmen Abfallfetten, wie Pferdefett oder Preßlingen des Klauen- u. Knochenöles. — Z. B. wird eine chromgare Kalbshaut zur Herst. von Sportleder zunächst neutralisiert, gefärbt u. mit 12% eines sulfonierten Prod. von stearinarmen Klauenölpreßlingen mit 75% Fettgeh. im Faß bei 60—70° $\frac{1}{2}$ Stde. bis zur vollständigen Aufnahme gelickert, weiterbehandelt, mit Deckfarbe gespritzt u. fertig zugerichtet. (D. R. P. 644 179 Kl. 28a vom 20/9. 1933, ausg. 26/4. 1937.) SEIZ.

XXII. Leim. Gelatine. Klebmittel usw.

L. S. Stuart, **Dan Dahle** und **R. W. Frey**, *Der Fluorgehalt von Gelatine, die aus mit Salz unter Zusatz von Fluoriden konservierten Kalbfellen gewonnen wurde*. Der F-Geh. von handelsüblichen Gelatinesorten, die aus mit F-Salzen unbehandeltem Blößenmaterial gewonnen worden ist, beträgt 4—10 Teile F auf 1 Million Teile Gelatine. Laboratoriumsmäßig gewonnene Gelatine, die aus mit NaCl allein konservierten Kalbfellen hergestellt worden war, enthielt denselben F-Geh. wie die handelsüblichen Gelatinesorten. Der F-Geh. von Gelatinen aus Kalbfellen, die mit NaCl unter Zusatz von Fluoriden konserviert worden waren, hängt sehr stark von dem Auswaschen der Kalbfelle vor dem Äschern ab. Wenn die Kalbfelle in fließendem W. ausgewaschen worden sind, enthalten die Gelatinen nur ebensoviel F wie diejenigen aus nur mit NaCl konservierten Kalbfellen hergestellten Gelatinen. Durch einfaches Weichen in W. der mit NaCl unter Zusatz von Fluoriden konservierten Kalbfelle werden die Fluoride nicht so weitgehend entfernt, u. die aus solchen Fellen hergestellten Gelatinen enthalten bedeutend mehr F. Durch Verunreinigungen des zur Konservierung benutzten NaCl, die mit Fluoriden schwer lösl. Verb. eingehen, wird der F-Geh. der Gelatinen, die aus mit derartigen Salzen konservierten Kalbfellen gewonnen sind, beachtlich erhöht. Das F wurde aus den Gelatinen nach der Meth. von WILLARD u. WINTER (C. 1933. I. 3982) abdest. u. im Destillat nach der Meth. von WICHMAN u. DAHLE (C. 1934. I. 2008) quantitativ bestimmt. (J. Amer. Leather Chemists Ass. 32. 205—10. Mai 1937.) MECKE.

Hans Diegmann, *Verdichtungskitte und ihre Anwendung*. (Schweizer Brauereireidsch. 48. 57—59. 20/4. 1937. — C. 1937. I. 2526.) W. WOLFF.

P. I. Sserebrjakow, *Einfluß des restlichen Lösungsmittels in den Filmen des Klebstoffes „Ago“ auf die Klebkraft*. (Leder- u. Schuhwarenind. d. SSSR [russ.: Koshewenno-obuwnaja Promyschlennost SSSR] 15. Nr. 11. 26—27. Nov. 1936.) SCHACHOWSKOY.

A. W. Markowitsch und **O. N. Grigorow**, USSR, *Elektroosmotische Reinigung von Flüssigkeiten*. Anwendung des Verf. nach Russ. P. 33 464 zum Reinigen von Leim, Gelatine, Albuminen, Milchsäure u. Seren. (Russ. P. 50 106 vom 3/6. 1936, ausg. 31/8. 1936. Zus. zu Russ. P. 33 464; C. 1934. II. 2263.) RICHTER.

D. A. Prisstawko, USSR, *Leimherstellung*. Fleischabfälle werden mit etwa 3% NaOH-Lsg. gekocht u. von den ungelöst gebliebenen Teilen abgetrennt. (Russ. P. 48 951 vom 14/8. 1934, ausg. 31/8. 1936.) RICHTER.

W. G. Leitess, USSR, *Herstellung von Leim und Kitt*. Ausbildg. des Verf. nach Russ. P. 42231, darin bestehend, daß die Ölextraktionsrückstände im Vakuum gedämpft oder im Luftstrom getrocknet werden. Hierbei können auch die Extraktionsrückstände von Sojabohnen, Lein- u. Baumwollsamem Verwendung finden. (Russ. P. 48 222 vom 14/10. 1935, ausg. 31/8. 1936. Zus. zu Russ. P. 42 231; C. 1936. I. 3068.) RICHTER.

I. A. Fedotow, USSR, *Leim für Lederriemen und dergleichen*. Ein aus Hautabfällen hergestellter Leim (1 kg) wird in Milch (3 l) gelöst u. nach Zusatz von Knochen-

mehl (300 g) bis zur Bldg. einer klebrigen M. gekocht. Diese wird mit A. (250 cem) versetzt u. 10—15 Min. erwärmt. (Russ. P. 48 950 vom 28/7. 1935, ausg. 31/8. 1936.)

RICHTER.

Mario Vedovelli, Mailand, *Schichtkörper aus Holz*. Man verwendet als Bindemittel zwischen den einzelnen Holzschichten, deren Fasern in benachbarten Schichten zweckmäßig sich kreuzen, Celluloseäther oder -ester, z. B. Celluloseacetat, sei es in Form von Lsgg., sei es in Form von Folien u. führt die Verleimung des Stapels unter Druck u. Hitze durch. (It. P. 299 034 vom 6/5. 1931.)

SARRE.

A. Geeroms, Aalst, *Klebstoff zum Aufkleben von Gummisohlen auf Leder*, bestehend aus Kautschukmilch mit einem Geh. an S- u. Cl-abgebenden Stoffen. (Belg. P. 414 964 vom 10/4. 1936, Ausz. veröff. 21/9. 1936.)

SEIZ.

XXIV. Photographie.

G. W. W. Stevens und **R. G. W. Norrish**, *Randlinienseffekte in Verbindung mit Solarisationserscheinungen*. An einem flauen Negativ konnte als Trennung zwischen Landschaft u. Himmel eine dunkle Linie beobachtet werden. Dabei lag die Wiederbeschärzung des Himmels bereits im Bereiche der Solarisation. An Hand der Schwärzungskurve werden die Bedingungen, unter denen diese Erscheinung auftreten kann, erläutert u. durch entsprechende Verss. bestätigt. Das Auftreten der Randlinien unter den beobachteten Bedingungen ist als Bestätigung der Lichthoftheorie (vgl. C. 1937. I. 2528) zu werten. (Photographic J. 77. 314—17. Mai 1937.) KU. MEYER.

Adolf Kochs, *Der photographische Intermitzenzeffekt in Abhängigkeit von der Emulsionsart*. Die Unters. des Vf. zeigen, daß der Intermitzenzeffekt abhängig von der Emulsionsart ist. Siedeplatten zeigen einen größeren D.-Unterschied als Ammoniakemulsionen. Der Effekt wird durch ein W.-Vorbad u. durch NaNO₂ bedeutend verstärkt. Durch Desensibilisieren der Platten wird der Schwärzungsunterschied zwischen kontinuierlicher u. intermittierender Belichtung geringer. Desensibilisierung u. Rotbelichtung bewirken einen Vorzeichenwechsel des Effektes. Nach einem Vorbad von Thiosulfat zeigt die Siedeplatte einen positiven Effekt, während die Ammoniakplatte den negativen Effekt beibehält. (Z. wiss. Photogr., Photophysik Photochem. 36. 97—115. Mai/Juni 1937. Jena.)

KU. MEYER.

W. Dieterle und **O. Riestler**, *Infrarotphotographie jenseits von 10 000 Å*. III. Mitt. (II. vgl. C. 1937. I. 3910.) Es ist Vf. gelungen, in der Polymethinkette nicht substituierte Undekamethincyanine darzustellen. Das Verf. ähnelt dem, das zur Herst.

H H H

der Nonamethincyanine gedient hat. Der Aldehyd T—C=C—CO [T = Tetrahydrochinolyl-(1)] (vgl. I. c.) wird in Ggw. von Eisessig u. Essigsäureanhydrid mit Glutaconsäure umgesetzt. Der in sehr schlechter Ausbeute entstehende, in Methanol leicht blau

H H H H H H H H

lösl. Nonamethinfarbstoff T—C=C—C—C—C—C—C—C—C—T—Br setzt sich in methanol. Lsg. bei Ggw. einer Base mit 2-Methylbenzthiazoljodäthylat zu Benzthio-undekamethincyanin um. Der Farbstoff bildet kupferglänzende Krystalle u. löst sich in Methanol mit grüner Farbe. Er zeigt ein Absorptionsmaximum bei etwa 990 m μ , ein schwaches Absorptionsband bei 510 m μ , ist ein wirksamer Sensibilisator mit einem Maximum bei etwa 1020 m μ u. übertrifft den entsprechenden oxacylsubstituierten Farbstoff (vgl. C. 1936. I. 267) an Sensibilisierungsintensität um das 3-fache. Mit dem neuen Undekamethincyanin sensibilisierte Platten sind bei 0° mehrere Monate, bei Raumtemp. einige Wochen haltbar. (Z. wiss. Photogr., Photophysik Photochem. 36. 141—144. Mai/Juni 1937. Wissenschaftl. Zentrallabor. der Agfa.)

KU. MEYER.

P. C. Smethurst, *Bestätigende Beobachtungen zur Quecksilberhypersensibilisierung*. Die Ergebnisse von DERSCH u. DÜRR (vgl. C. 1937. I. 3584) können bestätigt werden. (Brit. J. Photogr. 84. 337—38. 28/5. 1937.)

KU. MEYER.

Georg Schwarz, *Das Rhodanin und seine Derivate in der Photographie*. Vf. bespricht die photograph. Anwendungsmöglichkeiten des Rhodanins (I) u. seiner Derivate. Bes. wichtig in photograph. Hinsicht ist das Ag-Salzbildungsvermögen, das entweder in Imino- oder Mercaptosalzen führen kann. Die Derivv. von I lassen sich einteilen in solche, bei denen die Ag-Salze in alkal. Medien leicht zersetzlich u. solche, bei denen sie beständig sind. Die ersteren kann man als Reifungskörper verwenden. Die zuzusetzende Menge beträgt etwa 10⁻⁵ Mol/l Emulsion. Als Ersatz des Thioharnstoffs kann I u. einige seiner Derivv. bei der Umkehrentw. zur Vermeidung der Zwischen-

belichtung verwendet werden. Kondensationsprodd. von I mit Zuckern u. Benzaldehydsulfosäuren üben in Konz. von 1:5000 stark entwicklungshemmende u. desensibilisierende Wirkungen aus. Kondensationsprodd. von I mit Nitrobenzaldehyden können ganz allg. als Desensibilisatoren verwendet werden. Zur wirksamen Unterdrückung der Schleierbildg. können ausnahmslos die Kondensationsprodd. von I mit solchen aromat. Aldehyden, die nichtbas. Substituenten wie Cl, Br, OCH₃, OC₂H₅, NO₂, SO₂H, SO₃H enthalten, dienen. Die von I sich ableitenden Farbstoffe, die sensibilisierende Eigg. zeigen sollen (vgl. KENDALL, C. 1936. I. 2848. 4656), erweisen sich gegenüber den bekannten Sensibilisatoren als unvorteilhaft. Ebenso sind Farbstoffe von nebenst. Typus als Sensibilisatoren nicht brauchbarer als die bekannten Cyanine. (Photogr. Korresp. 73. Nr. 5. Beil. 1—5. Mai 1937. Antwerpen.)

Allan F. Odell, *Vier Jahre physikalische Entwicklung*. Vf. bespricht die Erfahrungen, die mit seinen früher gegebenen (vgl. C. 1933. II. 1126) Vorschriften zur physikal. Entw. feinkörniger Negative gemacht worden sind. (Brit. J. Photogr. 84. 310—12. 14/5. 1937.)

F. L. English, *Einige Ursachen der Körnigkeit*. Vf. untersucht die Abhängigkeit der Korngröße von der Art u. Zus. der Entwickler. Die Ergebnisse zeigen, daß eine Aussage über die Entw.-Eigg. eines Entwicklers bzgl. der Feinkörnigkeit bedeutungslos ist, solange sie nicht für einen bestimmten Entw.-Grad gemacht wird. In Übereinstimmung mit SEYEWETZ (vgl. C. 1936. I. 3959) wird die Überlegenheit des p-Phenyldiamins über die meisten anderen Feinkornentwickler bestätigt. Verschied. Trockenzeiten u. die vorherige Behandlung mit Netzmitteln ergaben keinen Einfl. auf die Korngröße der entwickelten Schichten. (Amer. Photogr. 31. 305—15. Mai 1937.)

H. D. Murray und D. A. Spencer, *Die Zufügung von Natriumthiosulfat zu organischen Entwicklerlösungen*. Bei der Zufügung von Thiosulfat zu Entwicklerlsgg. können 3 Phasen unterschieden werden. Anfänglich steigt die Entw.-Geschwindigkeit stark an, dann stellt sich eine gleichbleibende Entw.-Geschwindigkeit ein, während der die Gleichung:

$$D = D_{\infty} (1 - e^{-K(t-t_0)})$$

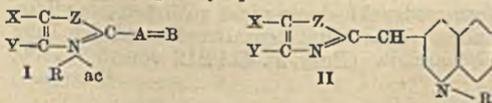
gilt, vorausgesetzt, daß ein Negativwert bei t_0 gegeben ist. Schließlich läßt die Entw. nach, bevor D_{∞} erreicht ist. Diese Erscheinung ist bes. bei größerem Geh. des Entwicklers an Thiosulfat deutlich. (Photographic J. 77. 330—33. Mai 1937.)

James Southworth, *Konservierung von Entwicklern durch Säure*. Lsgg. der reinen Entw.-Substanzen können in ihrer Haltbarkeit durch Zusatz von Säuren, wie Essigsäure oder Bisulfit erhöht werden. Aminophenole unterliegen jedoch auch dann einer langsamen Oxydation u. sind in ihrer Haltbarkeit den reinen Phenolen unterlegen. (Brit. J. Photogr. 84. 341—43. 28/5. 1937.)

—, *Calcivore Lumière, ein Präparat, das die Fällung von kalkhaltigen Niederschlägen in den Entwicklern und von kalkhaltigen Ausscheidungen auf Platten und Papieren verhindert*. Das Präp. besteht aus Na-Metaphosphat (vgl. KIESER, C. 1937. I. 779). (Bull. Soc. franç. Photogr. Cinématogr. [3] 24 (79). 38—39. Febr. 1937.)

I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges., Frankfurt a. M., *Röntgenzahnfilm*. Als Filmträger dient eine Al-Folie, die mit einer Papierschicht fest verbunden ist. Die Innenseite der Metallfolie ist zum Lichtschutz gefärbt. (F. P. 811 794 vom 12/10. 1936, ausg. 22/4. 1937. D. Prior. 1/11. 1935.)

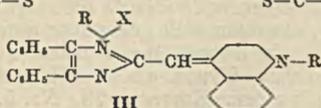
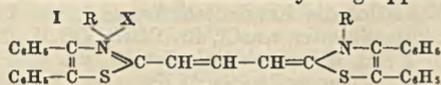
Du Pont Mfg. Corp., New York, übert. von: **Edmund B. Middleton**, New Brunswick, und **George A. Dawson**, North Brunswick, Township, N. J., V. St. A., *Sensibilisierender photographischer Emulsionen*. Als Sensibilisator wird ein Cyaninfarbstoff



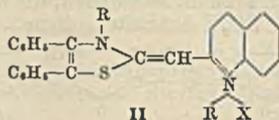
der Strukturformel I verwendet, in dem X u. Y einwertige Substituenten, Z = O oder Se, R ein organ. Radikal, ac ein Säurerest, A eine Methenylkette, B ein heterocycl. N-Radikal der Chinolinreihe bedeuten. Die Cyaninfarbstoffe können z. B. die Strukturformel II haben. (Can. P. 365 684 vom 15/1. 1936, Auszug veröff. 2/4. 1937. A. Prior. 11/7. 1935.)

GROTE.

Du Pont Film Mfg. Corp., New York, übert. von: **Edmund B. Middleton**, New Brunswick, und **George A. Dawson**, North Brunswick Township, N. J., V. St. A., *Photographischer Sensibilisator*. Die photograph. Halogensilberemulsion enthält einen symm. Farbstoff der Thiocarbocyaningruppe der allg. Strukturformel I, in der R eine



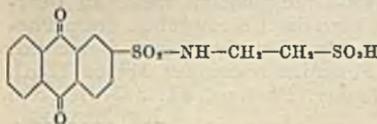
III



II

Alkylgruppe u. X ein Säureradikal bedeuten. Der Farbstoff wird folgendermaßen hergestellt: 2 g Jodäthylat des 2-Methyl-4,5-diphenylthiazols, 4 g Äthylorthoformiat u. 15 g Pyridin werden in einem Kolben mit Rückflußkühler bis zum Sieden erhitzt. Der als Nd. zurückbleibende blaue Farbstoff wird mit Ä. gewaschen u. aus Ä. rekristallisiert. Ein Farbstoff der Pseudocyaningruppe hat z. B. die Strukturformel II ein Farbstoff der Isocyaningruppe die Formel III. (A. P. 2 079 376 vom 25/3. 1932, ausg. 4/5. 1937.) GROTE.

I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges., Frankfurt a. M., *Desensibilisieren photographischer Halogensilberemulsionen*. Es werden *Tauride* oder *Sarkoside* der Anthrachinon-carbonsäuren oder -sulfonsäuren, gegebenenfalls in Ggw. von Na₂SO₃, verwendet. Eine geeignete Verb. ist z. B. Anthrachinon-2-sulfotaurid der nebenst. Zusammensetzung.



(F. P. 811 812 vom 10/10. 1936, ausg. 23/4. 1937. D. Priorr. 11/10. 1935, 19/3. 1936.) GROTE.

I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges., Frankfurt a. M., *Härten von Eiweiß*. Zu D. R. P. 538 713; C. 1932. I. 480 ist nachzutragen, daß statt monomerem Glyoxal auch Paraglyoxal verwendet werden kann. (It. P. 300 637 vom 9/7. 1931. D. Priorr. 11/7. 1930.) GROTE.

Louis Weisberg und **Willard F. Greenwald**, New York, V. St. A., *Regenerierung photographischer Entwicklerlösungen*. Die zu regenerierende oxydierte Entwicklerlsg. wird im Kathodenraum einer Diaphragmazelle der Elektrolyse unterworfen bei einer Spannung von 6—12 V u. einer Temp. von 15—20°. Als Elektrolyt im Anodenraum dient eine alkal. Lsg. z. B. wss. NaOH-Lösung. Beim Stromdurchgang reichert sich das Bromid im Anodenraum an. Der regenerierte Entwickler wird dem Entw.-Tank wieder zugeführt, während in gleichem Maße gebrauchter Entwickler nachfließt. (A. P. 2 073 664 vom 9/9. 1933, ausg. 16/3. 1937.) MATTHAES.

Jesse M. Blaney, Amityville, N. Y., V. St. A., *Entfernung des Halogenidüberschusses aus photographischen Behandlungsbädern*. Der gebrauchte Entwickler wird in den Kathodenraum einer Zelle mit porösem Diaphragma eingebracht. Als Elektrolyt wird im Anodenraum vorzugsweise eine NaCl-Lsg. verwendet. Es kann aber auch gebrauchter Entwickler hierzu benutzt werden. Beim Stromdurchgang wandert das Halogenid des Entwicklers durch das Diaphragma in den Anodenraum. Die Kathodenfl. wird durch ein Rührwerk gemischt. Der Kathodenfl. wird außerdem ein Reagens von niedriger p_H vorzugsweise verd. H₂SO₄ zur Neutralisierung des entstandenen Hydroxydes zugesetzt. (A. P. 2 073 621 vom 6/10. 1933, ausg. 16/3. 1937.) MATTHAES.

A. Houssian, Brüssel, *Aufdruck von Texten auf Kinofilme*. Der Titel wird auf den Film mittels eines Stoffes gedruckt, der das red. Ag des Films in ein lösl. Salz umwandelt. Es wird mit einer Reliefdruckform gedruckt, deren nicht gehärtete, den Titel bildende Stellen mit diesem Stoff behandelt sind. Nach dem Druck wird der Film mit einem das Ag-Salz lösenden Mittel behandelt. (Belg. P. 414 212 vom 5/3. 1936, ausg. 13/8. 1936.) GROTE.