Chemisches Zentralblatt

1937. II. Halbjahr **Nr. 26** **29. Dezember**

A. Allgemeine und physikalische Chemie.

G. P. Baxter, O. Hönigschmid und **P. Lebeau**, *Siebenter Bericht der Atomgewichtskommission der Internationalen Union für Chemie.* (J. Amer. chem. Soc. **59.** 219—26. 8/2. 1937. — C. **1937.** I. 2921.) R. K. MÜLLER.

* **Franco Arbitrio** und **Ilia Wolnoff**, *Deuterium und schweres Wasser.* Zusammenfassung der seit der Entdeckung des Deuteriums u. des schweren W. erschienenen Veröffentlichungen über die Gewinnung von D, die Anreicherung von D_2O im W., die physikal. Eigg. von D u. D_2O. — Weitere Verbb. mit schwerem Wasserstoff: ND_3, DCl, $CH_3CO \cdot CH_2D$, CH_3COOD, sowie die aromat. KW-stoffe: C_6H_5D, $C_6H_4D_2$, $C_6H_3D_3$. (Riv. Fisic., Mat. Sci. natur. [2] **11.** 173—82. 28/1. 1937.) ERNA HOFFMANN.

** **J. R. Partington** und **R. P. Towndrow**, *Heterogene Gleichgewichte mit Deuterium.* Die Gleichgewichtskonstante des heterogenen Gleichgewichtes (I) $CoCl_2 + D_2 = Co + 2\,DCl$ wird zwischen 400 u. 500° nach einer stat. Meth. gemessen u. mit der Konstanten des Gleichgewichtes mit gewöhnlichem Wasserstoff (II) $CoCl_2 + H_2 = Co + 2\,HCl$ verglichen. Die Rk.-Wärmen ergeben sich bei 450° zu —31850 cal/Mol für (I) u. —30790 cal/Mol für (II). Die Differenz von —1100 cal/Mol ist die Wärmetönung der Austauschrk. $2\,DCl + H_2 = 2\,HCl + D_2$, der Quotient K_{II}/K_I ist die Konstante K dieses Austauschgleichgewichtes. Die so erhaltenen Werte $K_{500} = 0{,}92$ u. $K_{425} = 0{,}89$ stimmen mit den von UREY u. RITTENBERG (C. **1933.** II. 2933) berechneten befriedigend überein, während die von KAPUSTINSKI (C. **1936.** I. 4109) auf ähnliche Weise aus dem Red.-Gleichgewicht des CuCl erhaltenen Werte für K stärker davon abweichen. (Nature [London] **140.** 156. 24/7. 1937. London, Queen Mary College.) REITZ.

Barnett F. Dodge und **Roger H. Newton**, *Berechnung des Druckeinflusses auf das flüssig-gasförmige Gleichgewicht in binären Systemen.* Die Gleichgewichtsbedingungen in bin. Systemen werden mit Hilfe der freien Energie dargestellt u. unter vereinfachenden Annahmen (z. B. ideale Lsg. oder konstante partielle Molvoll.) auf folgende Fälle angewandt: 1. Schwer lösl. Gase in relativ nichtflüchtigen Lösungsmitteln, 2. schwer lösl. Gase in flüchtigen Lösungsmitteln, 3. leicht lösl. Gase in nichtflüchtigen Lösungsmitteln, 4. beide Komponenten flüchtig u. Temp. unterhalb der kritischen. Fall 1 wird an dem Beispiel He-H_2O bis 1000 at erprobt, die Übereinstimmung ist gut, bes. wenn die Löslichkeit bei 1 at u. einem höheren Druck als bekannt vorausgesetzt wird. In den anderen Fällen ist die Genauigkeit weniger groß. (Ind. Engng. Chem. **29.** 718 bis 723. Juni 1937. New Haven, Conn.) H. SCHÜTZA.

W. Hückel, *Bemerkungen zu der Arbeit von W. Brenschede „Der sterische Faktor bei Reaktionen in Lösungen."* Vf. zeigt, daß der Einwand von BRENSCHEDE (vgl. C. **1937.** II. 3853) gegen die Arbeit des Vf. auf einem Mißverständnis beruht. (Z. physik. Chem. Abt. A **180.** 139—40. Sept. 1937.) SCHENK.

D. N. Andrejewski, *Extrapolationsmethode zum Nullpunkt der Zersetzung.* Vf. begründet die graph. Meth. der Extrapolation zum Nullpunkt der Zers. von SCHNEIDER u. FROLICH (C. **1932.** I. 898) auf mathemat. Wege. Er findet, daß die Meth. obiger Autoren zu richtigen Resultaten führt, wenn die Zers. nach dem Schema I einer monomol. nicht umkehrbaren Rk. vor sich geht. Auch wenn der Zerfall nach dem Schema II erfolgt, führt die graph. Meth. zum Ziel. (J. physik. Chem. [russ.: Shurnal fisitscheskoi Chimii] **10.** 64—70. Juli 1937. Moskau, Chem.-technolog. MENDELEJEW-Inst.) ERICH HOFFMANN.

I $A \lessdot \begin{matrix} B \\ C \rightarrow D \end{matrix}$ II $A \lessdot \begin{matrix} B \rightarrow D \\ C \rightarrow D \end{matrix}$

G. A. Gimmelman und **M. B. Neumann**, *Untersuchung der Entflammungsbedingungen von Gasgemischen. X. Der Einfluß von Methylnitrit auf die Oxydation*

*) Schwerer Wasserstoff s. auch S. 4279, 4280, 4281, 4292, 4305.
**) Gleichgew.-Unterss. an organ. Verbb. s. S. 4305.

von Methan und Äthan. (IX. vgl. C. **1937**. II. 177.) Die Oxydation sowohl von CH_4, als auch von C_2H_6 mit O_2 wird durch Zusätze von Methylnitrit beschleunigt. Die Oxydationsgeschwindigkeit bleibt bis zum Verbrauch von 40—60% der Ausgangsstoffe nahezu konstant. Die anfängliche Oxydationsgeschwindigkeit ist in erster Annäherung der Konz. an Methylnitrit proportional. Die Oxydation der KW-stoffe bei Ggw. von Methylnitrit erfolgt nach Art von Kettenrkk. mit verzweigten Ketten. Der Rk.-Mechanismus ändert sich beim Übergang vom Gebiet der stillen Rk. zum Explosionsgebiet nicht, da die Aktivierungsenergie konstant bleibt. Wenn Druck u. Temp. bestimmte krit. Werte überschreiten, tritt Explosion ein u. zwar findet zuerst in der Induktionsperiode eine langsam sich beschleunigende Kettenrk. statt, die schließlich zu therm. Explosion führt. Bei steigender Temp. T ist die Induktionsperiode τ gegeben durch $\tau e^{-\gamma/T}$ = konstant. (J. physik. Chem. [russ.: Shurnal fisitscheskoi Chimii] **9**. 716—35. Mai 1937. Leningrad, Inst. f. physik. Chemie, Labor. f. Kohlenwasserstoffoxydation.) R. K. Müller.

D. I. Erisstawi, *Die Oxydation der zweiwertigen Mangansalze zu Permanganat.* Vf. untersucht die Oxydation von $Mn^{\cdot\cdot}$ durch Br_2 in alkal. Lsg. u. durch $Na_2S_2O_8$ in saurer Lsg., die in Ggw. von $Cu^{\cdot\cdot}$ bzw. $Ag^{\cdot}$ zu MnO_4' führt. Erstere Rk. verläuft auch in Abwesenheit von $Cu^{\cdot\cdot}$, wenn die Konz. des $Mn^{\cdot\cdot}$ genügend groß ist. Vf. versuchte, $Cu^{\cdot\cdot}$ u. $Ag^{\cdot}$ durch $Hg_2^{\cdot}$, $Na^{\cdot}$, $Ba^{\cdot\cdot}$, $Al^{\cdot\cdot\cdot}$, $Fe^{\cdot\cdot}$, $Fe^{\cdot\cdot\cdot}$, $Sr^{\cdot\cdot}$, $Zn^{\cdot\cdot}$, $Cr^{\cdot\cdot}$ u. $Ni^{\cdot\cdot}$ zu ersetzen, doch erfolgt in Anwesenheit dieser Ionen die Oxydation nur bis zu MnO_3''. Ebensowenig läßt sich die Wrkg. von $Cu^{\cdot\cdot}$ u. $Ag^{\cdot}$ durch Röntgenstrahlen oder Ultrakurzwellen ersetzen. Zur Aufklärung der Oxydations-Red.-Fähigkeiten der verschied. Ionen mißt Vf. nach Kompensationsmeth. die Oxydations-Red.-Potentiale. In das Rk.-Gefäß wurden 25 ccm einer 0,005-mol. $MnCl_2$-Lsg., 0,5 ccm konz. HNO_3, 50 ccm einer 0,1-mol. $K_2S_2O_8$-Lsg. u. 6 ccm einer 0,1-mol. $AgNO_3$-Lsg. gegeben u. erhitzt. Nach Zugabe jeder neuen Komponente wurde das Potential gemessen, es beträgt in den verschied. Stadien: E ($MnCl_2$) = 0,733, E ($MnCl_2 + HNO_3$) = 1,291, E ($MnCl_2 + HNO_3 + K_2S_2O_8$) = 1,274, E ($MnCl_2 + HNO_3 + K_2S_2O_8 + AgNO_3$) = 1,278, E ($MnCl_2 + HNO_3 + K_2S_2O_8 + AgNO_3$, erhitzt) = 1,407. Die Potentiale sind auf die H_2-Elektrode bezogen. — Nach Zugabe von $K_2S_2O_8$-Lsg. fällt das Potential, um nach Zugabe von $AgNO_3$ wieder zu steigen. Fügt man anstatt $AgNO_3$ KNO_3, $NiSO_4$ oder $AuCl_3$ zu, so fällt das Potential noch weiter um ca. 6 Millivolt. Die Erhöhung des Potentials durch $AgNO_3$ wird durch die Bldg. von $KMnO_4$ erklärt, was auch direkt nachgewiesen werden kann. Die Messung der Potentiale bei der Oxydation des $Mn^{\cdot\cdot}$ durch Br_2 wurde auf ähnliche Weise vorgenommen. Die Zugabe von $CuSO_4$ erhöht das Potential, während es durch KNO_3, $NiSO_4$, $AuCl_3$, $ZnSO_4$ erniedrigt wird. Aus den Verss. kann man schließen, daß die Wrkg. der $Ag^{\cdot}$ u. $Cu^{\cdot\cdot}$ bei der Oxydation des $Mn^{\cdot\cdot}$ eine katalyt. ist. (Chem. J. Ser. A. J. allg. Chem. [russ.: Chimitscheski Shurnal. Sser. A. Shurnal obschtschei Chimii] **7** (69). 1713—20. Juni 1937. Tiflis, Akad. d. Wiss., Chem. Inst.) Erich Hoffmann.

R. Schenck, *Die Kontaktfrage ein Gleichgewichtsproblem?* Es wird untersucht, durch welche Mittel u. in welchem Ausmaße die Affinität von festen Stoffen gegenüber Gasen beeinflußt werden kann. — 1. *Verteilungsgrad:* Durch feinere Verteilung werden Pd- u. Fe-Pulver unedler, durch Sintern veredelt. Die Feinverteilung wirkt bindungsstärkend, daher ist sie für katalyt. Vorgänge dann nicht zu empfehlen, wenn Gase zur Verwendung kommen, die bereits mit dem weniger dispersen Metall Verbb. geben. In diesen Fällen kann nämlich die Haftfestigkeit so groß werden, daß die Gase die Wrkg. von Katalysatorgiften haben. — 2. *Zusatzstoffe:* Stoffe mit geringen katalyt. Eigg. können vorzügliche Kontaktmassen ergeben, wenn geeignete Stoffe (häufig sogar indifferent erscheinende) als Zusätze verwendet werden. („Promotorwrkg.“). Die katalyt. Wirkungen solcher Stoffgemische stehen in engem Zusammenhang mit den Vorgängen im festen Zustand. Die Größe des Einfl. ist abhängig von der chem. Natur des Zusatzes. — Wenn für die Sauerstoffauflockerung bzw. Sauerstoffbindung gilt: $2\,MeO + O_2 \rightleftharpoons 2\,MeO_2$ u. $2\,Me + O_2 \rightleftharpoons 2\,MeO$, wenn ferner der als Zusatz verwendete feste Stoff (gleichgültig, ob Mischkrystall- oder Verb.-Bldg. oder Adsorption auftritt) mit Me oder MeO oder MeO_2 reagiert, so tritt immer dann eine Schwächung der Affinität gegenüber O_2 ein, wenn die Festrk. mit dem Me oder MeO auf der linken Seite obiger Gleichungen eintritt, damit steigt die O_2-Tension, der Sauerstoff wird lockerer als vorher. Reagiert dagegen der Zusatzstoff mit der festen Phase, die in der Gleichung auf der rechten Seite steht (also das O in Bindung enthält), so wird O noch fester gebunden, die Tension sinkt. — 3. *Temp. u. Zusatzstoff:* Sind nach Hinzufügen der festen Komponente 3 Bodenphasen vorhanden, so bleibt die Tension ein-

deutig von der Temp. abhängig. Sind dagegen infolge Mischkrystallbldg. nur 2 Bodenphasen existenzfähig, wird das Syst. bivariant, u. die Tension variiert auch bei konstanter Temp. mit der Zus. der Mischkrystallphase. Es ist nicht ausgeschlossen, daß gerade bivariante Systeme als Katalysatoren bes. günstig sind. — 4. *Beispiele: Lockerung des Sauerstoffs*: Die oxydierende Wrkg. von CuO wird durch Fe_2O_3, Al_2O_3, Mn_2O_3, Cr_2O_3 vergrößert. Die Beeinflussung steigt in der angegebenen Reihenfolge u. ist durch Verb.-Bldg. zwischen dem Sesquioxyd u. Cu_2O zu erklären. Prinzipiell ähnlich wirkt der Fe_2O_3-Bi_2O_3-Katalysator für die NH_3-Verbrennung. Tonerde erhöht die an sich geringe oxydierende Wrkg. von CeO_2 infolge Mischkrystallbldg. zwischen Ce_2O_3 u. Al_2O_3 stark. Mit überschüssigen Edelmetallen (Au, Pd, Pt) entwickeln CuO u. auch Cu_2O bei höheren Tempp. kräftig O_2. Ursache: Legierungsbldg. (Mischkrystallbldg.). Der Einfl. nimmt in der Reihenfolge Pt, Pd, Au ab. 5. *Sinken der O_2-Tension*: Chromeisenstein ist wesentlich schwerer reduzierbar als FeO oder Wüstit, Dicalciumferrit bildet schwieriger Metall als Wüstit. Beimengungen der mit FeO isomorphen Oxyde MgO bzw. MnO stabilisieren FeO. — NiO u. CoO werden am stärksten durch MnO, etwas weniger durch MgO nur gering durch CaO stabilisiert (Mischkrystallbldg.). Verfestigend wirken durch Verb.-Bldg. dagegen bes. gut Al_2O_3 u. noch mehr $MgAl_2O_4$ + Al_2O_3. — 6. Schließlich kann noch durch *Adsorption* eine Änderung der Affinitätsverhältnisse bewirkt werden. An Silicagel adsorbiertes PdO zeigt geringere O_2-Tension als nicht adsorbiertes. Gesintert ergibt das auf Silicagel adsorbierte wieder höhere Tensionswerte. Allerdings hebt Sintern die durch Adsorption erzielte Verminderung nicht vollkommen auf. — 8. Die Gültigkeit dieser Regeln ist nicht auf O_2 beschränkt. In Systemen mit beweglichem S oder beweglichem Carbidkohlenstoff bestehen sie ebenfalls zu Recht: Sb_2S_3 u. Bi_2S_3 werden durch andere Schwermetallsulfide wie Cu_2S, PbS usw. infolge Verb.-Bldg. stabilisiert. Durch Zusatz steigender Mengen Cu wird der Kohlenstoff im Mn_3C in zunehmendem Maße gelockert. — Möglich ist noch, daß gleichzeitig u. unabhängig voneinander 2 Mol.-Arten mit dem Kontakt Zwischenstoffe bilden, die als getrennte Bodenphasen auftreten können. Auch bei dieser Art Katalyse sind Lockerungs- u. Stabilisierungsmöglichkeiten durchaus im Bereich der Wahrscheinlichkeit. Beispiele:

$$PdO + 2\,PdH = 3\,Pd + H_2O \text{ bzw. } 2\,Cu_2O + CuS = 6\,Cu + SO_2$$
$$\text{bzw. } Fe_3C + FeO = 4\,Fe + CO$$

(Angew. Chem. **49**. 649—53. 5/9. 1936. Marburg.) Erna Hoffmann.

E. Schreuer und **K. Osterhammel**, *Über einige Interferenzerscheinungen bei Ultraschallwellen.* In Fortführung der von Hiedemann u. Hoesch (vgl. C. **1937**. I. 3278) beschriebenen Verss. teilen Vff. verschied. Interferenzerscheinungen mit, die bei der Überlagerung einer fortschreitenden u. einer stehenden Ultraschallwelle, sowie von zwei fortschreitenden Ultraschallwellen in Fll. (hier speziell in Xylol) erhalten wurden. Die Ultraschallfrequenz betrug 3000 kHz. (Z. Physik **107**. 44—47. 13/9. 1937. Köln, Univ., Physik. Inst., Abt. f. Elektrolytforschung.) Fuchs.

A. E. van Arkel en **J. H. de Boer**, Chemische binding. Amsterdam: D. B. Centen. 1937. (31 S.) 8°. fl. 0.75.

A_1. Aufbau der Materie.

S. N. Bose, *Neuere Fortschritte in der Kernphysik.* Vf. gibt einen kurzen, zusammenfassenden Bericht über die neuesten wichtigsten Ergebnisse auf dem Gebiet der Kernphysik. (Sci. and Cult. **2**. 473—79. April 1937. Dacca University.) G. Schmidt.

I. N. Golowin, *Die Bindungsenergie von $^3{}_1H$ und $^3{}_2He$.* Es werden Berechnungen zur Best. der Bindungsenergie der Kerne von $_1{}^3H$ u. $_2{}^3He$ bei einer bestimmten Auswahl der Eigenfunktionen des Triplons für den Fall einer rechteckigen Potentialgrube durchgeführt, wobei angenommen wird, daß außer den Anziehungskräften zwischen dem Proton u. Neutron auch Coulomb-Kräfte vorhanden sind. Die berechneten Bindungsenergien betragen $a = 0{,}43 \cdot 10^{-13}$ u. $c = 6{,}8 \cdot 10^6$ eV. (J. exp. theoret. Physik [russ.: Shurnal experimentalnoi i teoretitscheskoi Fisiki] **6**. 508—13. 1936. Moskau, Univ., Physikal. Fakultät.) Klever.

E. Wigner, *Über die Struktur der Kerne jenseits Sauerstoff.* Vf. versucht die Sprünge in der Massendefektkurve mit den Energiedifferenzen zwischen den Isobaren, die sowohl aus direkten Messungen als auch aus der Verschiebung der Isotopenzahl nach höheren Werten mit zunehmender Anzahl der Teilchen erhalten worden sind, in Beziehung zu setzen. Da das Einzelteilchenmodell nur eine unzureichende Annäherung

darstellt, wird die Symmetrieeig. der Wellenfunktion verwendet. Die durchschnittliche Wechselwrkg. zwischen symmetr. u. antisymmetr. gekoppelten Teilchen wird hauptsächlich aus den Sprüngen der Massendefektkurve bestimmt u. ermöglicht die Berechnung der Energiedifferenzen zwischen den Isobaren. Die Energieänderung am Ende der Schale wird aus experimentellen Werten erhalten. Es kann hierdurch auf die Wahrscheinlichkeiten geschlossen werden, mit denen sich die Teilchen in angeregten Zuständen befinden. Für schwerere Elemente ist die vom Vf. aufgestellte Formel mit der Weiszäckerschen halbempir. Formel identisch. (Physic. Rev. [2] **51**. 947 bis 958. 1/6. 1937. Madison, University of Wisconsin.) G. Schmidt.

F. Bloch, *Über die magnetische Streuung der Neutronen.* II. (I. vgl. C. **1936**. II. 3758.) Bei der Ableitung der Beziehung zwischen der Streuung langsamer Neutronen in magnetisierter Materie u. dem magnet. Moment der Neutronen wird angenommen, daß das Neutron als ein wirklicher magnet. Dipol betrachtet werden kann. Die physikal. Natur des Neutronenmomentes hat einen Einfl. auf die magnet. Streuung. Um eine theoret. Erklärung zu erhalten, genügt es nicht, das Neutron als einen Massenpunkt zu behandeln, der ein Winkelmoment u. ein magnet. Moment besitzt. Es wird der Fall betrachtet, bei dem die Elektronenströme des streuenden Atoms nur außerhalb einer geschlossenen Oberfläche, die das Neutron umgibt, fließen. Es zeigt sich, daß die geometr. Form dieser Oberfläche für das Ergebnis bestimmend ist, sogar innerhalb der Grenze, bei der die linearen Dimensionen im Vgl. zur Wellenlänge des Neutrons u. des Atomradius klein sind. (Physic. Rev. [2] **51**. 994. 1/6. 1937. California, Stanford Univ.) G. Schmidt.

Edoardo Amaldi, *Künstliche Radioaktivität durch Neutronen.* Vf. berichtet zusammenfassend über die Ergebnisse u. Deutungen der Verss. über die durch Neutronen hervorgerufene Radioaktivität. Vorerst werden einige Daten über die Ausbeute von verschied. Kernprozessen, die mit Emission von Neutronen vor sich gehen, zusammengestellt. Bei der Behandlung der Verlangsamung u. Verteilung der Neutronen in H-haltigen Substanzen wird darauf hingewiesen, daß durch diese Prozesse einerseits die Eigg. der langsamen Neutronenquellen verstanden werden können, die zur Unters. von verschied. Kernprozessen dienen; andererseits liefern sie wichtige Einblicke in die Wechselwrkg. Proton-Neutron. Schließlich werden Angaben über die Kernprozesse, die durch schnelle u. langsame Neutronen hervorgerufen werden, über anomale Absorption, über Neutronengruppen usw. mitgeteilt. Der Arbeit des Vf. wird ein ausführliches Literaturverzeichnis angefügt. (Physik. Z. **38**. 692—734. 15/9. 1937. Roma, R. Università degli Studi Istituto di Fisica.) G. Schmidt.

Allan C. G. Mitchell, *Die Aktivität langer Halbwertszeit in Cadmium, das mit Neutronen bestrahlt wird.* Bei der Beschießung von Cd mit $6{,}3 \cdot 10^6$ eV-Deutonen finden Cork u. Thornton (C. **1937**. II. 2951) zwei vom Cd herrührende Aktivitäten mit Halbwertszeiten (HZZ.) von 4,3 bzw. 58 Stunden. Das radioakt. Cd-Isotop von 58 Stdn. HZ. führt zu einem radioakt. In-Isotop von 2,3 Stdn. Halbwertszeit. Die beiden akt. Cd-Isotope sind ^{115}Cd u. ^{117}Cd, die aus ^{114}Cd u. ^{116}Cd durch Neutroneneinfang gebildet werden können. Da bisher keine Aktivität in Cd durch Neutronenbeschießung erzeugt worden ist, versucht Vf., Cd auf diese Weise zu aktivieren. Die Neutronenquelle bestand aus 200 Millicuries Ra-Salz, das mit Be gemischt war, u. war von Paraffinblöcken umgeben. 2 Cd-Folien von 0,1 mm Dicke wurden im Paraffin etwa 3 cm von der Quelle angeordnet. Paraffin wurde hinter den Detektor, sowie zwischen diesem u. der Quelle aufgestellt. Nach 1-wöchiger Bestrahlung wurde die Aktivität der Detektoren mittels eines Zählrohres gemessen. Für die lange HZ. wurde ein Wert von 52 ± 5 Stdn. gefunden, während die kürzere HZ. etwa 5 Stdn. betrug. Die Anfangsaktivität, die der kürzeren HZ. entsprach, war etwa $^1/_5$ derjenigen für die lange Halbwertszeit. Die Aktivität war für eine chem. Analyse nicht stark genug. Aus der Schwäche der Aktivität kann geschlossen werden, daß keine Aktivität mit dem großen Einfangwrkg.-Querschnitt verbunden ist, der bei Cd für langsame Neutronen vorhanden ist. Die beiden durch Neutronenaktivierung erhaltenen HZZ. scheinen die gleichen zu sein, die von Cork u. Thornton bei Deutonenbeschießung gefunden worden sind. (Physic. Rev. [2] **51**. 995—96. 1/6. 1937. New York, Univ.) G. Schmidt.

E. Amaldi, L. R. Hafstad und **M. A. Tuve**, *Neutronenausbeuten aus künstlichen Quellen.* Für einen Spannungsbereich zwischen 300 u. 1000 kV werden die gesamten Neutronenausbeuten aus den Rkk. D + D, D + Li, D + Be u. D + C gemessen. Bei der benutzten Vers.-Anordnung war die Neutronenquelle von einem großen W.-Gefäß umgeben. Hierdurch wurden Neutronen aller Energien auf therm. Energien

reduziert. Die gesamte Neutronenausbeute wurde durch Ergänzung aus den D.-Messungen langsamer Neutronen bei verschied. Entfernungen von der Quelle erhalten. Unter den gleichen geometr. Bedingungen wurden ähnliche Messungen mit den Neutronen aus Rn + Be unternommen. Es werden die Neutronenausbeuten pro 10^{-6} Amp. von reinen ^{2}D-Ionen aus künstlichen Quellen für verschied. Spannungen angegeben. Eine Gesamtausbeute von 25 000 Neutronen pro Sek. aus 1 Millicurie Rn + Be wird aus den Messungen dieser Quelle berechnet. Die relativen Ausbeuten für die künstlichen Quellen werden durch direkten Vgl. der Ausbeutekurven erhalten. Die Ausbeuten für Li werden unter Vorbehalt angegeben, da die metall. Schicht scheinbar nicht völlig rein ist; die Ausbeuten nehmen etwas bei fortgesetzter Beschießung zu, so daß eine zuverlässige Verteilungskurve nicht erhalten werden kann. Die angegebenen Ausbeuten werden unter der Annahme erhalten, daß die Energien der Neutronen aus Li ebenso groß oder höher als die Energien der Neutronen aus Be sind. Die $D_2O(P_2O_5)$-Schicht enthält 0,113 g D_2O, 0,342 g P_2O_5 u. 0,005 g H_2O. (Physic. Rev. [2] **51**. 896—912. 1/6. 1937. Rom, Univ., Carnegie Inst. of Washington.) G. Schmidt.

C. W. Gilbert, C. L. Smith und **J. H. Fremlin**, *Ein Versuch zum Nachweis der Zertrümmerung des Neutrons.* Die Verss. von Kikuchi, Aoki u. Husimi (C. **1937**. I. 3281) werden als Beweis für die Zertrümmerung des Neutrons gedeutet. Gehen Neutronen aus einer D_2O-Schicht, die mit Deutonen beschossen wird, durch verschied. Substanzen, so werden Elektronen mit Energien bis zu $1 \cdot 10^6$ eV beobachtet. Diese Elektronen können durch die Rk. $n \rightarrow p + e + 1 \cdot 10^6$ eV erklärt werden. Durch 2 verschied. Vers.-Reihen gelingt es den Vff. nicht, diesen Befund zu bestätigen. Bei der ersten Vers.-Reihe sollte das Proton u. das Elektron, das von einem Punkt im Gase einer Wilson-Nebelkammer ausging, nachgewiesen werden. In der Kammer befand sich O_2 bei etwa 3 at Druck, so daß jeder beobachtete Protonenrückstoß vom W.-Dampf herrühren würde. 150 Aufnahmen wurden ausgeführt; die Anzahl der beobachteten Rückstöße betrug 0,6 pro Expansion, ein Wert der aus H_2 im W.-Dampf erwartet wird. In keinem Falle war eine Elektronenbahn, die am Anfang einer Protonenbahn begann, vorhanden. Die Reichweiten der Rückstoßprotonen wurden gemessen u. zwar zusammen mit den Winkeln, die sie mit der Richtung der Quelle einschlossen. Die Ergebnisse stimmen mit der Annahme überein, daß die Reichweiten von Protonenrückstößen aus $2{,}5 \cdot 10^6$ eV Neutronen hervorgerufen werden. Der Wrkg.-Querschnitt für die Zertrümmerung des Neutrons ergibt sich zu mindestens 1000 mal kleiner, als er von Kikuchi u. Mitarbeitern angenommen worden ist. Bei der zweiten Vers.-Reihe sollte die gleichzeitige Erzeugung eines Protons u. eines Elektrons aus einem Neutron durch eine Koinzidenzmeth. beobachtet werden. Eine intensive Neutronenquelle wurde durch Beschießung einer $Al(OD)_3$-Schicht mit Deutonen erhalten, die durch ein Potential von 70 kV beschleunigt wurden. Die Stärke der Neutronenquelle entsprach etwa 600 Millicuries. Zum Nachw. der Protonen, die in Ar oder in den Wänden der Kammer erzeugt wurden, wurde eine kleine Ar-gefüllte Ionisationskammer, die mit einem Linearverstärker verbunden war, benutzt. Zum Nachw. der in der Kammer erzeugten Neutronen diente ein Geiger-Zähler. Es wird die Anzahl der Koinzidenzen verglichen, die mit u. ohne Einschaltung einer Messingschicht zur Bremsung der Elektronen beobachtet werden. 72 Koinzidenzen werden ohne Messing u. 70 mit Messing gefunden. Diese Verss. liefern daher keinen Beweis, daß das Neutron in ein Proton u. ein Elektron zerfällt. Aus den Dimensionen des App. wird geschätzt, daß der Wrkg.-Querschnitt für die Zertrümmerung des Neutrons, wenn sie überhaupt stattfindet, geringer als $3 \cdot 10^{-26}$ qcm ist. (Nature [London] **139**. 796. 8/5. 1937. Cambridge, Cavendish Laboratory.) G. Schmidt.

—, *Künstliches „Radium" aus gewöhnlichem Salz.* Es wird die Bedeutung, bes. die klin., von künstlich radioakt. Kochsalz, das durch Bestrahlung von NaCl mit Deutonen hergestellt wird, besprochen. Auf die künstliche Herst. von RaE aus Bi mit Deutonen wird hingewiesen. (Radiography **3**. 136. Sept. 1937.) Thilo.

R. L. Thornton, *Die in Nickel durch Deutonenbeschießung erzeugte Radioaktivität.* (Vgl. C. **1936**. II. 2290.) Bei der Beschießung von Ni mit $5 \cdot 10^6$ V-Deutonen wird eine intensive Positronenaktivität von 3,4 ± 0,1 Stdn. Halbwertszeit beobachtet. Die chem. Analyse ergibt, daß diese Aktivität mit Cu isotop ist. Die Energieanregungskurve für diese Rk. (Protoneneinfang) wird für $3—5 \cdot 10^6$ V erhalten u. ergibt sich als wesentlich verschied. von der für Cu gefundenen (Neutroneneinfang). Die Änderung des Zertrümmerungs-Wrkgsquerschnittes mit der Energie stimmt mit der theoret. Formel für die Eindringung eines Deutons in einen Kern vom Radius $4{,}5 \cdot 10^{-13}$ cm überein. Die

obere Grenze des Positronenspektr. liegt angenähert bei $H\varrho = 4400$ Gauß. (Physic. Rev. [2] **51**. 893—96. 1/6. 1937. Ann Arbor, Univ. of Michigan.) G. Schmidt.

L. A. Du Bridge, S. W. Barnes und **J. H. Buck**, *Die durch Protonen in Sauerstoff induzierte Radioaktivität.* Bei der Beschießung von O durch Protonen mit Energien bis zu $3{,}8 \cdot 10^6$ eV werden 2 Halbwertszeiten (HZZ.) beobachtet. Die kurze HZ. von $1{,}28 \pm 0{,}10$ Min. wird mit ^{17}F identifiziert, das beim Einfang eines Protons durch ^{16}O gebildet wird. Die Aktivität wird bei einer Protonenenergie von $1{,}4 \cdot 10^6$ eV nachweisbar u. nimmt schnell bis etwa $3 \cdot 10^6$ eV zu. Die zweite HZ. von 107 ± 4 Min. rührt ebenfalls von einem F-Isotop her, was durch chem. Trennung nachgewiesen worden ist. Diese HZ. wird der Rk. $^{18}O + {}^1H \rightarrow {}^{18}F + {}^1n$, $^{18}F \rightarrow {}^{18}O + e^+$ zugeschrieben. Alle anderen O-Rkk. führen entweder zu stabilen Isotopen, oder zu viel kürzeren Halbwertszeiten. Die während der Beschießung ausgelösten Neutronen werden durch die in einer Ag-Platte induzierte Aktivität nachgewiesen. Die obige Rk. setzt scharf bei $2{,}6 \cdot 10^6$ eV ein u. schwillt so schnell an, daß bei $3{,}8 \cdot 10^6$ eV die ^{18}F-Aktivität viel stärker als die ^{17}F-Aktivität trotz der geringen Häufigkeit des ^{18}O-Isotops ist. Angenäherte Berechnungen des Wrkg.-Querschnittes liefern einen Wert von $4 \cdot 10^{-25}$ qcm, welcher 4000-mal größer als für die ^{16}O-Einfangrk. ist. Für jede Proton-Neutronrk. dieser Art, bei denen die stabilen Anfangs- u. Endisotope die gleichen sind, wird das energet. Gleichgewicht der Rk. für die Energien der Protonen wie folgt bestimmt:

$$E_p = {}^1n - {}^1H + e^+ + (e^-) + E_+ + E_n$$

wobei E_n die kinet. Energie des Neutrons u. E_+ das Energiemaximum der Positronen bedeuten. Für ^{18}F ergibt sich das letztere zu etwa $0{,}6 \cdot 10^6$ eV. Dieser Rk.-Typ tritt wahrscheinlich bei einer Anzahl der anderen untersuchten Elemente auf. Bes. für die Mn-Rk. (90 Min. HZ.) erscheint er als die einzige Möglichkeit. Chem. Verss. zeigen an, daß folgende Rk. vorliegt: $^{55}Mn + {}^1H \rightarrow {}^1n + {}^{55}Fe \rightarrow {}^1n + {}^{55}Mn + e^+$. (Physic. Rev. [2] **51**. 995. 1/6. 1937. Rochester, Univ.) G. Schmidt.

K. C. Kar und **K. K. Mukherjee**, *Über den Energieverlust von α-Teilchen in Wasserstoff.* Bei der Entwicklung der wellenstatist. Theorie der Reichweitegeschwindigkeitsbeziehung wird der Energieverlust des α-Teilchens beim Hineingelangen in das Feld eines n. H-Atoms geschätzt. Dieser Energieverlust ist gleich dem Energiezuwachs des Elektrons, von dem angenommen wird, daß es sich anfänglich im ^1s-Zustand befindet. Unter Berücksichtigung dieser Austauschenergie geht das Elektron in einen angeregten Zustand über, oder kann ionisiert werden. Die Austauschenergie, die die Anregung des n. Elektrons hervorruft, wird angegeben. Die Berechnungen führen zu dem Ergebnis, daß bei Annahme eines v^4-Gesetzes der Streuwinkel berechnet werden kann. (Philos. Mag. J. Sci. [7] **23**. 230—39. Febr. 1937. Calcutta, Presidency College.) G. Schmi.

Mohammad Monadjémi, *Materialisation der Energie der β-Strahlen von Th (B + C).* Nach der Theorie können sich γ- u. β-Strahlen mit Energien größer als 10^6 eV in Materie umwandeln, wobei sich ein Positron u. ein Negatron bildet. Die Materialisation der γ-Strahlen ist größer als die der β-Strahlen. Vf. untersucht die Materialisation der β-Strahlen nach der Trochoidenmeth., die die Trennung u. Fokussierung der Positronen u. Negatronen ermöglicht. Die Positronen werden mittels eines Geiger-Müller-Zählers registriert. Die Strahlenquelle besteht aus einer Cu-Folie, die durch den akt. Nd. von Th (B + C) aktiviert wird. Die Ergebnisse werden in Form von Kurven, die die Anzahl der Positronen pro Min. in Abhängigkeit von der Dicke des absorbierenden Materials angeben, dargestellt. Aus den Kurven lassen sich die Materialisation der γ-Strahlen, sowie die Anzahl der Positronen, die von der Materialisation der β-Strahlen herrühren, bestimmen. Werden die absorbierenden Al-Schichten durch Schichten aus Cellophan u. Cu ersetzt, so wird gefunden, daß auf M. gleicher Oberfläche bezogen die Ausbeute für die Bldg. von Paaren in der gleichen Größenordnung wie in Al ist, u. daß die Materialisationswahrscheinlichkeit demnach proportional der Kernladungszahl Z ist, während die Materialisationswahrscheinlichkeit der γ-Strahlen proportional Z^2 ist. Die Verss. mit einer $RaBr_2$-Quelle liefern in bezug auf die β-Strahlen die gleichen Ergebnisse. (C. R. hebd. Séances Acad. Sci. **204**. 1560—62. 24/5. 1937. Paris.) G. Schmi.

Sotohiko Nishida, *Über die harten γ-Strahlen aus Ra (C + C′ + C″ + D).* Vf. untersucht die γ-Strahlen aus RaC mit einer Wilson-Kammer u. findet 3 γ-Strahlen mit Energien von etwa 3,1, 4 u. $4{,}9 \cdot 10^6$ eV. Etwa 13 Elektronen- u. Positronenbahnen werden auf je 100 Aufnahmen beobachtet. Die Quelle befand sich in einer Entfernung von 1,5 m von der Kammer. Es kann als sicher gelten, daß RaC harte γ-Strahlen emittiert, aber nicht solche β-Strahlen, die als anomale Zerfallselektronen bezeichnet werden können. Aus dem Niveauschema ergibt sich die gesamte Zerfallsenergie von

RaC → RaC′ → RaD zu $10{,}979 \cdot 10^6$ eV. Die Zerfallsenergie von RaC″ → RaD muß daher $5{,}368 \cdot 10^6$ eV betragen. Wird das Energiemaximum der β-Strahlen aus RaC″ zu $2{,}1 \cdot 10^6$ eV geschätzt, so wird ein γ-Strahl mit der Energie $3{,}2 \cdot 10^6$ eV erwartet. Die anderen γ-Strahlen mit Energien von 4 u. $4{,}9 \cdot 10^6$ eV können durch die Annahme erklärt werden, daß sie von den angeregten Niveaus emittiert werden. Diese Annahme steht nicht im Widerspruch zu den gegenwärtigen Ansichten. (Physic. Rev. [2] **51**. 996. 1/6. 1937. Konan-Koto-Gakko, Japan.) G. Schmidt.

A. K. Das, *Das Geheimnis der Höhenstrahlung.* II. (I. vgl. C. **1937**. I. 3284.) Im Anschluß an frühere Betrachtungen wird die Frage diskutiert, ob es sich bei der Höhenstrahlung um eine Wellen- oder Teilchenstrahlung handelt. Hierbei werden die Millikansche Theorie des Ursprungs der Höhenstrahlen, die Ablenkung der Höhenstrahlen sowie die Entdeckungen des Positrons u. der Schauer behandelt. Schließlich wird auf das Verh. der Höhenstrahlen im erdmagnet. Felde eingegangen. (Sci. and Cult. **3**. 13—17. Juli 1937.) G. Schmidt.

Alfred Ehmert, *Die Absorptionskurve der harten Komponente der kosmischen Ultrastrahlung.* Vf. entwickelt eine App., mit welcher die Absorptionskurve der kosm. Ultrastrahlung im Bodensee durch Zählrohrkoinzidenzen bis zu einer Tiefe von insgesamt 243 m W.-Äquivalent sehr genau gemessen werden konnte. Im ganzen Bereich größerer Tiefen als 45 m kann die Absorptionskurve durch eine Potenzfunktion des Absorptionsweges dargestellt werden. Die Absorptionskurve in Luft wird aus schrägen Messungen an der Erdoberfläche bis zu 55 m W.-Äquivalent gewonnen. Sie kann schon von 11 m W.-Äquivalent ab durch dieselbe Potenzfunktion wiedergegeben werden. Die Restionisation der zu Absorptionsmessungen in größeren Tiefen benutzten Ionisationskammern kann berechnet werden. Die mittlere spezif. Ionisation der Teilchen erweist sich als im ganzen Tiefenbereich der Messungen konstant u. wird zu 94 Ionen/cm Normalluft ermittelt. Ein 5 cm dickes Pb-Filter zwischen den Zählrohren absorbiert in allen Tiefen 15—20% der Teilchen. Die Absorptionskurve der Schauer kann zwischen 10 u. 240 m Äquivalenttiefe ebenfalls durch eine analoge Potenzfunktion ausgedrückt werden. Das Verhältnis der Intensität von Schauern zu der von einzelnen Teilchen nimmt mit der Tiefe langsam zu. (Z. Physik **106**. 751—73. 1/9. 1937. Friedrichshafen, Bodenseelabor. der Techn. Hochsch. Stuttgart.) G. Schmidt.

Johannes Juilfs, *Über die Herkunft der zusätzlichen Ionisation in den Sperrschichten der höheren Atmosphäre.* Die Tatsache, daß die Ionisation durch radioakt. γ-Strahlung von der durch Höhenstrahlung verschied. ist, bietet die Möglichkeit, bei Verwendung zweier Ionisationskammern verschied. Gasfüllung festzustellen, ob die Ionisierung von Höhenstrahlung oder von radioakt. γ-Strahlung herrührt. Nach diesem Verf. ist die Aktivität der Sperrschichten in der Atmosphäre untersucht worden. Insgesamt 14 Aufstiege, darunter 2 Nachtfahrten, zeigen, daß jeweils im unteren Drittel von Sperrschichten eine zusätzliche Ionisation gefunden wird. Weiter ergab sich aus den Aufstiegen, daß in der Ar-gefüllten Ionisationskammer die durch Sperrschichten hervorgerufene Ionisationszunahme wesentlich stärker auftritt als in luftgefüllten Kammern. Das Ergebnis spricht für radioakt. γ-Strahlen in diesen Schichten. Da die mit der Höhenlage zunehmende Aktivität der Sperrschichten wiederum nachgewiesen werden konnte, dürften die Aktivitäten bes. in den höheren Sperrschichten nicht vom Erdboden herrühren. Dann aber bleibt zunächst nur übrig, die Herkunft ihrer Aktivität von radioakt. Massen aus der Stratosphäre, also außerterrestr. Ursprungs (Meteorreste u. dgl.) anzunehmen. (Physik. Z. **38**. 691. 15/9. 1937. Berlin-Dahlem, Inst. f. Höhenstrahlenforschung.) G. Schmidt.

R. T. Young jr. und **J. C. Street**, *Messungen der kosmischen Strahlung mit einer kleinen Ionisationskammer.* I. Um kleine Stöße neben der Totalionisation messen zu können (vgl. folgendes Ref.), wird eine kleine Ionisationskammer von nur 230 ccm benutzt mit einer Argonfüllung unter 200 lb Druck. Die Messungen werden am Äquator (1° S) u. in mittleren Breiten (49—51° N) in verschied. Höhen ausgeführt unter Vorschaltung von Bleipanzern von 0—19,4 cm. Gefunden wird: 1. Die Strahlung ist in mittleren Breiten intensiver als am Äquator, u. zwar ist das Intensitätsverhältnis (Breiteneffekt) unabhängig von der Dicke des Bleipanzers, d. h. die Qualität der Strahlung ist unabhängig von der Breite. 2. In größeren Höhen wird der Breiteneffekt ausgeprägter; in Seehöhe ist er 16%, bei 45 cm Luftdruck dagegen 30%. 3. Die gemessenen Absorptionskurven zeigen in großer Höhe (51 mm Hg) eine viel intensivere weiche Komponente als am Boden. Eine genauere Analyse der Kurven wird versucht auf Grund der Vorstellung, daß die weiche Komponente von sek. Schauern

herrührt. Dabei zeigt sich das zweite Maximum der Rossi-Kurve bestätigt. (Physic. Rev. [2] **52**. 552—59. 15/9. 1937. Worcester, Polytechnic Inst., USA. [Orig.: engl.]) Flügge.

R. T. Young jr., *Messungen der kosmischen Strahlung mit einer kleinen Ionisationskammer.* II. (I. vgl. vorst. Ref.) Mit der gleichen App. u. an denselben Beobachtungsstationen werden Stöße von 10 Teilchen an aufwärts gezählt u. die Häufigkeiten verschied. Stoßgrößen als Funktion von Breite, Höhe u. Bleipanzer gemessen. Die Schauer mit mehr als 30 Teilchen nehmen dabei beim Übergang von Seehöhe zu 45 cm Hg-Luftdruck auf das 20-fache zu, die kleineren Schauer weniger, die mit 10—15 Teilchen z. B. nur auf das 5-fache (in 50° Breite). Die Messungen gestatten den Anschluß der Zählrohrmessungen über kleine Stöße (Schauer) an die Ionisationskammermessungen über große Stöße. (Physic. Rev. [2] **52**. 559—64. 15/9. 1937. Worcester, Polytechn. Inst., USA. [Orig.: engl.]) Flügge.

M. N. Saha, *Moleküle im interstellaren Raum?* Von Dunham sind einige interstellare Linien (K: 7699,03, Ca: 4227, Ti: 3242,6 Å) entdeckt worden. Vf. weist auf die Bedeutung dieser Linien für interstellare Unterss. hin. Es kommen nur Ti-Linien vor, die durch Absorption in der niedrigsten Bahn von Ti ($3\,d^2\,4\,s^4\,F_{3/2}$) gebildet werden. Dies schließt eine Erklärung durch Temp.-Vorgänge aus. Ionisation kann nur durch photochem. Wrkg. erklärt werden. Weiter wird darauf hingewiesen, daß außer der von Merrill entdeckten Na_2-Linie 6283,0 Å ($^2S\,^2SA\,^1\Sigma \rightarrow {}^2S\,^2P\cdot B\,^1\Sigma$, $n'' = 0$, $n' = 8$) keine weitere Na_2-Linie zu erwarten ist. Linien von H_2 sind nicht beobachtbar, da sie im Lyman-Gebiet liegen. (Nature [London] **139**. 840. 15/5. 1937. Allahabad, Univ., Phys. Dep.) Gössler.

Walter S. Adams und **Theodore Dunham**, *Beobachtungen der Sauerstoffbanden im Spektrum des Mars.* Es wird über die Aufnahmemethodik u. das Auftreten von O_2-Banden im Spektr. des Mars berichtet. (Proc. fifth pacific Sci. Congr. **2**. 1091—94. 1933. Pasadena, Mount Wilson Observatory, Carnegie Institution of Washington.) Gottfried.

W. S. Herbert, G. Herzberg und **G. A. Mills**, *Ein Versuch, die Anwesenheit von metastabilen Atomen im aktiven Stickstoff durch Lichtabsorption nachzuweisen.* Zur Deutung des Nachleuchtens von akt. Stickstoff haben Cario u. Kaplan (C. **1930**. I. 1589) angenommen, daß dieser neben n. Atomen N (^{4}S) auch angeregte metastabile Atome N (^{2}D) u. N (^{2}P), sowie metastabile Moll. N_2 ($A\,^3\Sigma$) enthält, wobei bes. die Anregung der sichtbaren Banden des Nachleuchtens auf den Stößen jener Moll. mit angeregten N (^{2}P)-Atomen beruhen soll. Demgemäß wäre eine stationäre Konz. dieser Atome im nachleuchtenden Stickstoff zu erwarten. Da nun jene metastabilen Zustände der Atome die unteren Zustände bei der Emission der N-Linien 1492 u. 1742 Å sind, sollten diese Linien durch akt. Stickstoff auch absorbiert werden. Vff. können eine solche Absorption aber nicht finden. Als obere Grenze für jene stationäre Konz. der metastabilen Atome ergibt sich $^1/_{6000}$%, der Anteil der n. Atome ergibt sich zu 1%. Um die beobachtete Intensität des Nachleuchtens auf Grund der Theorie von Cario u. Kaplan erklären zu können, muß man für die metastabilen Atome im Zustand ^{2}P eine Lebensdauer $\leqq 8\cdot 10^{-4}$ Sek. u. eine Konz. der metastabilen Moll. von mehr als $^1/_{330}$% annehmen. Die Ergebnisse sind im Widerspruch zu dem Stern-Gerlach-Vers. von Jackson u. Broadway (C. **1930**. II. 1336), bei denen keine Spur von n. Atomen gefunden wurde. (Canad. J. Res. **15**. Sect. A. 35—38. März 1937. Saskatoon, Univ. of Saskatchewan, Dep. of Phys.) Zeise.

Casimir Jausseran, Léon Grillet und **Michel Duffieux**, *Feinstruktur der Bande 5998,9 des Stickoxydes.* In einer früheren Arbeit von Duffieux u. Grillet (vgl. C. **1937**. I. 17) konnte wegen zu geringer Dispersion die Feinstruktur dieser Bande nicht genau ermittelt werden. Vff. verwenden nun ein Rowlandsches Konkavgitter mit 82 360 Linien u. erhalten für ein Spektr. 2. Ordnung bei 6000 Å eine Auflsg. von 2,261 Å/mm. Es wurde mit größter Spaltbreite gearbeitet, um gut definierte Linien zu bekommen. Bei einer Belichtungszeit von 15 Stdn. wurden Aufnahmen mit 22 Termen des *P*-Zweiges u. 23 Termen des *R*-Zweiges erhalten. Der *P*-Zweig besteht aus Tripletts, die vom Term 4 bis zum Term 25 durch genügende Intensität der Linien unterschieden werden können. Die zunächst asymm. Tripletts werden im weiteren Verlauf symmetrisch. Die mittlere Komponente ist stärker als die beiden gleich starken seitlichen. — Die Terme des *R*-Zweiges sind auch Tripletts, deren 3 Komponenten aber in keinem Term unterschieden werden können u. vom Term 11 bis zum Term 20 überlagert sind. Bis zum Term 20 kann man eine feine Linie als e i n e Seitenkomponente u. eine asymm. Linie mit anomal großer Intensität unterscheiden, die aus einer Verschmelzung der

anderen Seitenkomponente mit der mittleren Komponente besteht. In den letzten Termen kann man wieder die eine der Seitenkomponenten unterscheiden. Aus der Intensität u. der Asymmetrie der Linien, die aus der Verschmelzung der Komponenten herrührt, ergibt sich unzweideutig die Strukturgleichheit der beiden Zweige. In der Nähe der Nullinien werden verwaschene schwache Liniengruppen festgestellt, die eventuell zum Q-Zweig gehören. Trotz der guten Übereinstimmung der Trägheitsmomente für ein neutrales NO-Mol. schließen Vff. aus dem Vorhandensein der Tripletts auf die Existenz des ionisierten NO-Moleküls. (C. R. hebd. Séances Acad. Sci. **205**. 39—41. 5/7. 1937.) Schreck.

Marc de Hemptinne, Jean Savard und **Paul Capron**, *Spaltungsenergie der CO-Molekel.* Bei der Fortsetzung früherer (C. **1937**. I. 4904) Elektronenstoßverss. finden Vff. zahlreiche krit. Potentiale zwischen 19,2 u. 26,8 Volt. Eine Betrachtung des Verlaufs der Intensitätskurve des Elektronenstroms bei verschied. Stromstärken u. Gasdrucken zeigt, daß im unteren Teil dieses Wertebereiches nur das krit. Potential bei 20 V einer Spaltung des CO entsprechen kann u. zwar: $CO \rightarrow C^+ (^2P) + O (^3P)$ — 20 eV. Damit ergeben sich dann theoret. folgende anderen Spaltungsvorgänge u. -energien: $CO \rightarrow C (^3P) + O^+ (^4S)$ — 22,3 eV, $CO \rightarrow C (^1D) + O^+ (^4S)$ — 23,55 eV, $CO \rightarrow C^+ (^2P) + O (^1S)$ — 24,2 eV; diese Werte stimmen mit den Beobachtungen gut überein u. stützen somit die obige Deutung. Eine weitere Bestätigung liefert der Verlauf der Ionenstromstärkenkurve. Ein bei 19,45 V beobachtetes krit. Potential wird nur auf einem Resonanzvorgang beruhen. Ein bei 21,4 beobachteter Wert wird durch die Spaltung $CO \rightarrow C^+ (^4P) + O^-$ gedeutet, entsprechend einer Elektronenaffinität des O-Atoms von 3,8 eV. Aus den obigen Ergebnissen folgt als Spaltungsenergie des n. CO in n. Atome $D = 20 - 11,2 = 8,8$ eV, in voller Übereinstimmung mit dem nach einer Beziehung von Savard (C. **1934**. I. 3438) aus den Ionisierungspotentialen berechneten Werte. (C. R. hebd. Séances Acad. Sci. **204**. 1039—41. 31/3. 1937.) Zeise.

* **R. Schmid, L. Gerö** und **Jolanthe Zemplén**, *Das Dissoziationsschema des CN-Moleküls.* Auf Grund der Messungen von Jenkins (C. **1928**. II. 12) u. eigener Messungen an den violetten CN-Banden werden die Störungen am $B\,^2\Sigma$-Zustand von CN eingeordnet. Alle Störungen, die eine Vergrößerung des Spindublettes bewirken u. keine sprunghafte Intensitätsabnahme hervorrufen, werden den Überkreuzungen mit den höheren Schwingungsthermen des $A\,^2\Pi$-Zustandes zugeschrieben. Für die Konvergenzstelle wird 60 500 cm^{-1} über dem $X^2\,\Sigma$-Grundzustand ermittelt. Dieser Höhe von 60 500 cm^{-1} im CN wird die Kombination $C(^3{}_2P) + N(^2{}_2P)$ zugeschrieben. Die Schwingungsterme von $X^2\,\Sigma$ u. $B^2\,\Sigma$ stören sich gegenseitig nicht u. konvergieren zu $C(^3P) + N(^2P)[X^2\,\Sigma]$ u. $C(^5S) + N(^4S)[B^2\,\Sigma]$. (Naturwiss. **25**. 558. 20/8. 1937. Budapest, Königl. Ungar. Univ., Phys. Inst. f. techn. u. Wirtschaftswiss.) Gössler.

C. N. Challacombe und **G. M. Almy**, *Über die Analyse der molekularen $^3\Pi$-Zustände von AlH, OH^+ und BH.* Ausführliche Arbeit der C. **1937**. I. 4065 referierten Mitteilung. (Physic. Rev. [2] **51**. 930—36. 1/6. 1937. Urbana, Ill., Univ., Departm. Phys.) Gössler.

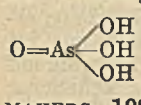
A. Kotecki, *Zur Deutung einer kontinuierlichen Bande mit Intensitätsfluktuationen des Cd-Dampfes.* (Vgl. C. **1937**. II. 9.) Bei der Fluorescenzanregung von gesätt. Cd-Dampf durch das von einem Uviolglasfilter durchgelassene Licht einer H_2-Lampe erhält Vf. im van der Lingenschen Bandengebiet kontinuierliche Banden mit Intensitätsfluktuationen. Diese Banden fallen nach kürzeren Wellen stark ab während sie in der entgegengesetzten Richtung in demjenigen Gebiete, in dem bei gewöhnlicher Linienanregung ausgeprägte Teilbanden auftreten, in ein Kontinuum übergehen. Bei Temp.-Erhöhung ändern sich diese Fluktationsbanden ähnlich wie die früher untersuchten sichtbaren Fluktationsbanden von Kabuscinski. Wie Vf. bereits früher gezeigt hat, werden die obigen Banden auch durch das Licht der Mg-Funken angeregt. Die Intensitätsmaxima werden festgelegt (2860—2692 Å) u. mit den Messungen von Jablonski (C. **1928**. II. 12) an den Absorptionsbanden des Cd-Dampfes verglichen; die Ergebnisse stimmen miteinander überein. Die Erscheinungsformen des Fluorescenzspektr. werden näher untersucht. Hierzu wird der gesätt. Cd-Dampf im kurzwelligen Teil des van der Lingenschen Gebietes bei ca. 550° durch die Liniengruppe 2313 Å des Cd-Funkens im mittleren Teil bei höherer Temp. mit der Linie 2558 Å des Zn-Funkens, im langwelligen Teil mit der Linie 2749 Å des Cd-Funkens u. mit der Liniengruppe bei 2795 Å des Mg-Funkens mit eingeschaltetem Uviolfilter angeregt. Aus

*) Spektrum organ. Verbb. s. S. 4302.

den Beobachtungen wird gefolgert, daß die untersuchten Fluktuationsbanden des Cd nicht durch einen Übergang der gewöhnlich angenommenen Art zwischen 2 Potentialkurven, sondern durch Überlagerung vieler Bandenfolgen entsteht. (Acta physic. polon. **6**. 75—88. 1937. Warschau, Univ., Inst. f. exp. Physik.) Zeise.

* **A. Simon** und **F. Fehér**, *Beiträge zur Kenntnis der Konstitutionen der Säuren der Elemente der 5. Gruppe des periodischen Systems und ihrer Salze.* I. *Über die Säuren des Phosphors*: H_3PO_4, H_3PO_3, H_3PO_2 *und ihre Salze.* (Nach Verss. von **G. Schulze**.) Es werden zuerst die theoret. möglichen u. in der Literatur bekannt gewordenen Strukturen der Säuren des Phosphors diskutiert. Die durchgeführten Unterss. behandeln die ersten 3 Glieder der Reihe H_3PO_4, H_3PO_3, H_3PO_2, PH_3O u. $[PH_4]^+$ u. schließlich deren Salze. Darst. u. die Schwierigkeiten der Reinigung der Substanzen werden beschrieben u. dabei zugleich eine Isobare (bei 11 mm) von der 83%ig. Orthophosphorsäure aufgenommen. Als wesentliches Ergebnis der Ramanspektren ist festzustellen, daß die wasserfreie Orthophosphorsäure nur 3 (4) Linien aufweist, die einem PO_4-Tetraeder zugeordnet werden. Da sich das Spektr. der H_3PO_4 beim Verdünnen nicht ändert, u. ähnlich der den tert. Salzen ist, weiterhin in der 100%ig. Säure keine der OH-Gruppe zuzuordnende Frequenz auftritt, wird Aciform angenommen. Auch die 100%ig. phosphorige u. unterphosphorige Säure sind nach ihren Spektren Acisäuren. Bei den letzteren tritt die aus dem Spektr. des PH_3 bekannte PH-Frequenz auf, die zeigt, daß in den beiden letzteren Wasserstoff direkt an Phosphor gebunden ist. Die Vermehrung der Linien dieser beiden Säuren wird auf Verzerrung des Tetraeders zur Pyramide zurückgeführt. Die Spektren der Alkalisalze der Orthophosphorsäure zeigen denselben Typ (3 bzw. 4 Linien) wie die der wasserfreien Säure. Bei den sauren Salzen wird die Linienvermehrung auf teilweise Dissoziation bzw. unsymm. Polarisation durch die Alkali- u. Wasserstoffkationen zurückgeführt. (Z. anorg. allg. Chem. **230**. 289—307. 29/1. 1937. Dresden, Techn. Hochschule, Inst. f. anorg. u. anorg.-techn. Chemie.) Fehér.

F. Fehér und **G. Morgenstern**, *Beiträge zur Kenntnis der Konstitutionen der Säuren der Elemente der 5. Gruppe des periodischen Systems und ihre Salze.* II. Mitt. *Über die Säuren des Arsens.* (I. vgl. A. Simon u. F. Fehér, vorst. Ref.) 100%ig. Orthoarsensäure H_3AsO_4 wurde im Reagenzglas durch Schütteln über der Bunsenflamme als klare, farblose bei Zimmertemp. sehr zähe Fl. dargestellt, aus der sich Krystalle von $3\,As_2O_5 \cdot 5\,H_2O$ abscheiden. Es wurden die Ramanspektren der Säure bei verschiedenen Konzz. u. folgender Salze bestimmt. NaH_2AsO_4, KH_2AsO_4, Na_2HAsO_4, K_2HAsO_4, Na_3AsO_4, K_3AsO_4. Die Ergebnisse bei Na-Arsenat wurden mit denen anderer Forscher verglichen, wobei sich ergab, daß die Unterschiede darauf zurückzuführen sind, daß das „Natrium arsenicicum" des Handels sek. Arsenat ist. Die Hauptlinie im Ramanspektrum von H_3AsO_4 erleidet keine meßbare Veränderung, die übrigen Linien verschieben sich nur innerhalb von Grenzen, wie sie bei der Verdünnung anderer Substanzen beobachtet werden. Daraus ist zu schließen, daß auch in konz. Lsgg. u. im Syst. $As_2O_5 \cdot 3\,H_2O$ die gleichen Moll. vorhanden sind, nämlich H_3AsO_4. Das Auftreten der OH-Bande im Spektr. der wasserfreien H_3AsO_4 beweist das Überwiegen der Pseudoform (nebenst. Formel). Die Ramanspektren der verd. arsenigen Säure u. ihrer Salze ergaben keine Anzeichen für eine direkte H-Bindung an As; eine Analogie mit der phosphorigen Säure liegt also nicht vor. Die arsenige Säure verhält sich einbas. u. bei Neutralisation von As_2O_3 mit Lauge entstehen Metaarsenite (vgl. F. A. Schreinemakers **1920**; R. Cernatescu u. A. Mayer, C. **1932**. II. 2305). Verss. von G. C. Gosh u. S. K. Das (vgl. C. **1932**. II. 3672) konnten nicht bestätigt werden. Das Ramanspektr. des Orthoarsenits stimmt mit dem des Metaarsenits im wesentlichen überein, woraus zu schließen ist, daß in wss. Lsg. die Ortho- u. Metaform im Gleichgewicht miteinander stehen, u. letztere überwiegt. (Z. anorg. allg. Chem. **232**. 169—78. 23/4. 1937. Dresden, Inst. f. anorg. u. anorg.-techn. Chem. d. Techn. Hochschule.) M. K. Hoffmann.



A. Simon und **G. Schulze**, *Die Raman-Spektren der Verbindungen* $POCl_3$, $PSCl_3$, $PO(OCH_3)_3$. (Vgl. vorst. Reff.) Um den interessanten Befund, daß die 100%ig. Orthophosphorsäure keine OH-Schwingung aufweist u. in der Aciform vorliegt (s. vorst. Ref. über die Phosphorsäuren) wurden die Spektren von $POCl_3$, $PSCl_3$, $PO(OCH_3)_3$, $PS(OCH_3)_3$ aufgenommen. Die Erwartung, daß diese Verbb. in der Pseudoform vor-

*) Ramanspektrum organ. Verbb. s. S. 4302, 4303.

liegen, wurde durch den Linienreichtum der Ramanspektren bestätigt. Die Spektren der beiden Estern zeigen jedoch unter Berücksichtigung der CH-Valenz-, Deformations- u. der CH_3O-Schwingungen eine so große Linienzahl, daß die Symmetrie hier, wie auch bei den entsprechenden Halogenkörpern wesentlich geringer sein muß. (Naturwiss. **25**. 669. 8/10. 1937.) Fehér.

W. Gatschkowski und **A. Terenin**, *Die Auslöschung der Fluorescenz von festen Körpern durch adsorbierte Gase.* Es wurde die Schwächung der Fluorescenz von Al_2O_3 u. ZnO bei der Adsorption von O_2, H_2O, CH_3OH, C_2H_5OH, NH_3, CH_3CN, CH_3J, J_2 u. Cl_2 untersucht. Die stärkste Auslöschung wurde durch J_2- u. Cl_2-Dämpfe erzielt. Bei Temp.-Erhöhung wird die Fluorescenz der beiden Oxyde erniedrigt, bei Zugabe von Jod erfolgt eine weitere Schwächung der Fluorescenz. Im allg. zeigte sich ein Parallelismus zwischen der auslöschenden Wrkg. u. der Elektronenaffinität der adsorbierten Moleküle. (Bull. Acad. Sci. URSS Sér. chim. [russ.: Iswestija Akademii Nauk SSSR Sserija chimitschesskaja] **1936**. 805—32. Leningrad, Physikal. Inst.) Klever.

Angelo Drigo, *Über die durch Röntgenstrahlen oder durch Elektrisierung angeregte Phosphorescenz der Krystalle.* Vf. untersucht mit seinem C. **1937**. II. 3920 beschriebenen Zähler für das UV die Phosphorescenz, die man an Steinsalzkrystallen u. Fluoriten bei verschied. Anregung beobachten kann. Vf. prüft den von Schein u. Katz (C. **1937**. I. 2740) an deformierten Steinsalzkrystallen gefundenen Effekt (an solchen Krystallen kann man das Auftreten von 2 Strahlungen mit verschied. Perioden beobachten) nach u. bestätigt diesen. Weiter mißt Vf. den von Glasser u. Beasley (C. **1936**. II. 1806) gefundenen Effekt der verspäteten Phosphorescenz. Er findet, daß letztere erst 30 Sek. nach Anregung mit sichtbarem Licht auftritt. Setzt man Steinsalzkrystalle der Wrkg. eines elektr. Feldes aus, so erhält man ebenfalls eine Phosphorescenzstrahlung. Sie wird durch Bestrahlung mit grünem Licht verstärkt. Eine gleiche Phosphorescenz beobachtet man, wenn der Krystall der Einw. eines elektr. Feldes ausgesetzt wird. (Ric. sci. Progr. tecn. Econ. naz. [2] **8. I.** 528—31. 30/6. 1937. Padua, Univ., Physikal. Inst.) Erich Hoffmann.

F. Goos, *Die optischen Konstanten dünner Goldschichten aus Durchlässigkeits- und Reflexionsmessungen von Ultrarot bis Ultraviolett.* Durch Kathodenzerstäubung werden Au-Schichten von 1—108 μ Dicke auf Quarzunterlagen hergestellt. Ihre Durchlässigkeit u. Reflexion wird für 8 verschied. Wellenlängen gemessen, die auf das ganze Spektralgebiet vom Ultrarot bis Ultraviolett verteilt sind. Aus den Messungen werden die opt. Konstanten des Au im untersuchten Dicken- u. Wellenlängenbereich abgeleitet. Die Ergebnisse sind tabellar. u. graph. dargestellt. (Z. Physik **106**. 606—19. 12/8. 1937. Hamburg, Phys. Staatsinst.) Zeise.

A. V. Stepanov, *Der Einfluß des Oberflächenzustandes auf die Plastizität von Krystallen.* Inhaltlich ident. mit der C. **1937**. II. 4015 referierten Arbeit. (C. R. [Doklady] Acad. Sci. URSS [N. S.] **15**. 547—49. 25/6. 1937. Leningrad, Physico-Technical Inst.) Gottfried.

Hikoroku Shôji, *Über die Änderung der Gitterorientierung bei der allotropen Umwandlung von Boracit, Leucit und wasserfreien Natriumsulfatkrystallen.* Inhaltlich ident. mit der C. **1937**. II. 2793 referierten Arbeit. (Sci. Pap. Inst. physic. chem. Res. **32**. Nr. 718/23. Bull. Inst. physic. chem. Res. [Abstr.] **16**. 37—38. Aug. 1937. [Nach engl. Ausz. ref.]) Gottfried.

L. Palatnik, *Eine graphische Methode zur Indizierung von Röntgenogrammen der niedrigsten Systeme bei bekannten Parametern.* Es wird eine graph. Meth. zur Indizierung von Röntgenogrammen von triklinen u. monoklinen Systemen bei bekannten Parametern beschrieben, die auf der Anwendung der Vektortheorie der reziproken Gitter beruht. (J. techn. Physik [russ.: Shurnal technitscheskoi Fisiki] **6**. 1615—23. 1936. Charkow, Elektromechan. Fabrik.) Klever.

Alfred Reis, *Messung des Reflexionswinkelbereichs von Röntgenstrahlen in polykrystallinen Substanzen nach einer neuen statistischen Methode.* Es wird geometr. eine Meth. beschrieben zur Messung des Reflexionswinkelbereichs von polykrystallinen Substanzen. (C. R. hebd. Séances Acad. Sci. **205**. 369—71. 9/8. 1937.) Gottfried.

A. Maximow und **G. Komowski**, *Röntgenographische Untersuchung des Systems Mg-Li.* Die röntgenograph. Unters. der Legierungen des Syst. Mg-Li im Gebiet von 5,04—99,5 Atom-% Li ergab die Anwesenheit von α- u. β-Phasen. Das homogene Gebiet der festen Lsg. α erstreckt sich von 0—16 Atom-% Li; von 16,0—29 Atom-% Li erstreckt sich das Gebiet der festen Lsgg. der $\alpha + \beta$-Phase. Bei höheren Atom-%% des Li liegt das Gebiet der festen Lsgg. der β-Phase vor. Die Existenz einer γ-Phase,

ebenso wie diejenige von intermetall. Verbb. konnte nicht festgestellt werden. (J. techn. Physik [russ.: Shurnal technitscheskoi Fisiki] **6**. 1608—14. 1936. Moskau, Aeroflot, Technol. Labor.) Klever.

L. Palatnik, *Röntgenographische Untersuchung elektrolytischer Niederschläge.* Ausführliche Teilwiedergabe der C. **1936**. II. 2675 referierten Unters. über die Textur von in Ggw. von Dextrin niedergeschlagenem *Zink.* (J. techn. Physik [russ.: Shurnal technischeskoi Fisiki] **6**. 1624—32. 1936.) Klever.

N. W. Agejew und **W. A. Agejewa**, *Die festen Lösungen von Indium und Blei.* (Trans. Leningrad ind. Inst. Sect. metallurg. Engng. [russ.: Trudy Leningradskogo industrialnogo Instituta. Rasdel Metalurgii] **1936**. Nr. 4. 26—31. — C. **1937**. II. 3282.) Klever.

C. S. Barrett, **G. Ansel** und **R. F. Mehl**, *Gleitung, Zwillingsbildung und Spaltbarkeit in Eisen und Siliciumferrit.* Es wurde an *Eisen* u. *Siliciumferrit* mit verschied. Si-Geh. u. bei verschied. Tempp. die Gleitung, Zwillingsbldg. u. Spaltbarkeit untersucht. Bei reinem Fe tritt Gleitung bei allen Tempp. (von Zimmertemp. bis —195°) nach den Flächen {1 1 0}, {1 1 2} u. {1 2 3} ein. Bei dem Siliciumferrit tritt dieselbe Gleitung ein bei Tempp. von 500 bis —70° u. bei Si-Gehh. von 1—4%; bei höheren Si-Gehh. u. tieferen Tempp. tritt Gleitung nur nach {1 1 0} auf. Unter allen Vers.-Bedingungen trat mechan. Zwillingsbldg. nur nach {1 1 2} u. Spaltbarkeit nach [1 0 0] auf. Es folgen anschließend Diskussionsbemerkungen. (Trans. Amer. Soc. Metals **25**. 702—36. Sept. 1937.) Gottfried.

R. Suhrmann und **W. Berndt**, *Über den unmetallischen und den ungeordneten Zustand von Metallschichten.* An im Vakuum auf stark gekühlte Unterlagen kathod. aufgestäubten *Fe*-Schichten von einer Dicke von etwa 3 mμ wurde der halbleitende, unmetall. Zustand u. der Übergang in den ungeordneten metall. untersucht. Mit zunehmender Schichtdicke war der halbleitende Charakter vor der unstetigen Widerstandsänderung, sowie diese selbst um so weniger ausgeprägt, je dicker die Schicht war. Ausgehend von den neueren Vorstellungen über die Energiespektren von festen Körpern wird eine Erklärung für das Verh. der Metallschichten gegeben. (Naturwiss. **25**. 457—58. 9/7. 1937. Breslau, Techn. Hochsch., Physikal.-chem. Inst.) Gottfried.

A_2. Elektrizität. Magnetismus. Elektrochemie.

* **K. L. Wolf**, **H. Frahm** und **H. Harms**, *Über den Ordnungszustand der Moleküle in Flüssigkeiten.* Zur Aufklärung des Ordnungszustandes in Fll. werden Messungen der Orientierungspolarisation, der Mischungswärmen (vgl. C. **1937**. II. 257) u. der DD. fl. Mischungen herangezogen. Die mol. Orientierungspolarisation einer polaren Substanz in Mischung mit einer unpolaren hängt ab von Art u. Größe der Assoziation. Bei Mischungen von Äthanol mit Hexan bzw. Cyclohexan wird bei kleinen Alkoholkonzz. die den freien Alkoholmoll. zukommende Orientierungspolarisation gefunden, mit steigender Konz. findet ein Abfall statt, einer teilweisen unpolaren Assoziation (Quadrupolassoziation) entsprechend. Dann steigt die Orientierungspolarisation wieder an, einer Assoziation zu dreizähligen polaren Übermoll. entsprechend, um dann weiter bis zu den höchsten A.-Konz. abzusinken infolge der überwiegenden unpolaren Assoziation der polaren Kettenmoleküle. Die Mischungswärmen von Äthanol mit unpolaren Substanzen zeigen erst bei sehr kleinen Konzz. konstante Werte, wiederum ein Zeichen, daß erst hier vollständige Mischung eintritt. Die vermehrte Raumbeanspruchung des A. bei kleinen Konzz. läßt sich in derselben Weise deuten. Bei höheren Tempp. tritt schon bei höheren Konzz. vollständige Durchmischung ein, so wird z. B. die Verdünnungswärme bei Äthanol-Cyclohexan bereits bei höheren A.-Konzz. Null. Der ster. Bau einer polaren Substanz wirkt sich in der Weise aus, daß eine Kettenverzweigung in der Nähe der polaren Gruppe eine Assoziationserschwerung bedingt, also ähnlich wie eine Temp.-Erhöhung wirkt. Der Einfl. des unpolaren Mischungspartners auf Art und Stärke der Assoziation hängt von Art (isotrop oder anisotrop) u. Stärke seiner Polarisierbarkeit ab. Je größer die Polarisierbarkeit, desto eher tritt vollständige Mischung ein u. Anzeichen einer vermehrten Solvatation, bedingt durch die stärkere Einw. der OH-Gruppe auf den Mischungspartner. Bei steigender Entmischung treten schließlich Mischungslücken auf, die hierbei auftretenden Energieverhältnisse bei verschied. Tempp. werden bei dem eine obere krit. Mischungstemp. von 45,6° aufweisenden Paar Methanol-Cyclohexan untersucht. Chem. einheitliche Dipolfll. lassen sich be-

*) DE. u. Dipolmoment organ. Verbb. s. S. 4304.

trachten als Lsgg. in sich selbst, wie z. B. aus dem Absorptionsspektr. des unverd. Acetons hervorgeht. Das Verh. der Mischungen zweier Dipolfll. ordnet sich ein in das Verh. der Mischungen polare Fl. — mehr oder minder polarisierbare unpolare Flüssigkeit. Eine polare Fl. mit einem geringen $^0/_0$-Satz unpolarer gemischt, verhält sich wie die Mischung zweier unpolarer Fll. infolge der weitestgehenden gegenseitigen Absättigung der polaren Gruppen. Die experimentelle Entscheidung zwischen Zahl u. Größe polarer Übermoll. wäre am ehesten möglich durch Messung der Stellen anomaler Dispersion im Gebiet kurzer elektr. Wellen. Der Nachw. der Realität der OH-OH-Bindung in Doppelmoll. liegt in den Messungen der Konz.-Abhängigkeit ultraroter Absorptionsbanden von Äthanol in CCl_4 bereits vor. (Z. physik. Chem. Abt. B **36**. 237—87. Juli 1937. Würzburg.) H. SCHÜTZA.

M. I. Rodin, *Untersuchung einer axialsymmetrischen Gasentladung mittels einer Sonde.* Die Unters. der Gasentladungen in Hg u. im Gemisch Hg + Ar nach der Sondenmeth. ergab, daß im Plasma der Entladung der glühenden Kathode eine Abweichung von der MAXWELLschen Verteilung der Elektronen besteht. Das Gebiet der intensivsten Ionisation befindet sich in der Nähe der Kathode, wo auch das Gebiet der stärksten Konz. der Elektronen u. der positiven Ionen sich befindet. Diese Konz. nimmt in Richtung der Anode ab. Weiter wurde der Einfl. der Wände auf den Verlauf des Potentials längs der Achse in der Entladung untersucht. Das Potential der Wände hängt dabei stark vom Gasdruck ab. (J. techn. Physik [russ.: Shurnal technitscheskoi Fisiki] **6**. 1502—12. 1936. Moskau, Univ., Labor. für elektr. Erscheinungen in Gasen.) KLEVER.

M. M. Gorschkow und **Ju. P. Masslakowetz**, *Die Anwendung einer Thermosonde zur Untersuchung des Gasplasmas.* (Vorl. Mitt.) (J. techn. Physik [russ.: Shurnal technitscheskoi Fisiki] **6**. 1513—19. 1936. — C. **1937**. I. 1381.) KLEVER.

W. I. Romanow, *Über das Nachleuchten von gasgefüllten Leuchtröhren.* (J. techn. Physik [russ.: Shurnal technitscheskoi Fisiki] **6**. 1520—26. 1936. — C. **1937**. I. 1382.) KLEVER.

F. Quittner, *Die Leitfähigkeit fester Dielektrica bei hohen Feldstärken.* (Vgl. **1937**. II. 1143.) Die zusammenfassende krit. Besprechung der Leitfähigkeit von festen Dielektrica führte zu der Schlußfolgerung, daß die Zunahme der Leitfähigkeit bei hohen Feldstärken nicht durch Gegenspannungen oder Inhomogenitäten vorgetäuscht wird, sondern eine allg. Eig. des isolierenden Festkörpers ist. Diese Abweichungen vom OHMschen Gesetz scheinen bei den amorphen Körpern durch Ionen, bei den Krystallen im allg. durch Elektronen hervorgerufen zu sein. (Physik. Z. Sowjetunion **11**. 359—68. 1937. Moskau, Elektrotechn. Inst.) KLEVER.

W. Pruschinina-Granowskaja, *Die Natur der elektrischen Leitfähigkeit fester Dielektrica in starken elektrischen Feldern.* II. *Glimmer bei hohen Feldstärken.* (I. vgl. QUITTNER, C. **1935**. II. 3485.) Es wurde der Charakter der elektr. Leitung von *Glimmer* in starken Feldern bei hohen u. tiefen Tempp. untersucht. Es zeigte sich, daß die zusätzliche elektr. Leitfähigkeit, die in starken Feldern auftaucht (vgl. vorst. Ref.) bei allen Tempp. Elektronencharakter besitzt. Bei niedrigen Tempp. ist die elektr. Leitfähigkeit vorwiegend durch Elektronen bedingt, bei hohen Tempp. ist die elektr. Leitfähigkeit gemischter Natur, wobei die Leitung durch Ionen bipolar ist u. durch die Ionen des Al u. des Sauerstoffs verursacht wird. Die Überführungszahlen sind Funktionen der Temperaturen. Die Analyse der Abhängigkeit der Elektronenleitung vom Feldbetrag zeigt, daß beim Glimmer in schwachen Feldern u. bei niedrigen Tempp. Ionenleitung vorliegt. (Physik. Z. Sowjetunion **11**. 369—89. 1937. Moskau, Elektrotechn. Inst.) KLEVER.

J. H. de Boer und **E. J. W. Verwey**, *Halbleiter mit teilweise und mit vollständig gefüllten 3 d-Gitterbanden.* Substanzen, bei denen die BRILLOUIN-Zonen vollständig gefüllt sind (z. B. NaCl, MgO usw.) stellen Isolatoren dar, während eine Elektronenleitung möglich ist, sobald eine Zone unvollständig gefüllt ist. Für die Halbleiterarten wird eine Einteilung angegeben. Speziell wird eine Gruppe von Halbleitern bzw. Isolatoren mit unvollständig gefüllten 3 *d*-Banden besprochen, die ein von der Norm abweichendes Verh. zeigen. So stellen einige derartige Oxyde Isolatoren dar. Ferner werden ausgezeichnete Leitverhältnisse beobachtet, wenn die Zahl der Elektronen pro Atom in dieser Bande keine ganze Zahl ist u. schließlich zeigen alle diese Substanzen im Gegensatz zu denen mit gefüllter 3 *d*-Zone keine Photoleitfähigkeit. Die Gitterdefekte werden für einige Substanzen erörtert u. die charakterist. Größen für NiO, Cu_2O, ZnO u. KJ in einer Tabelle angegeben. An Hand dreier Figuren über

die Energieverteilung im gestörten NiO-, Cu_2O- u. ZnO-Gitter wird eine Deutung für den Leitungsmechanismus der Substanzen mit dem anomalen Verh. gegeben. Das Fehlen der Leitfähigkeit, sobald die Elektronen pro Atom eine ganze Zahl darstellen, beruht darauf, daß ein bewegtes Elektron mit großer Wahrscheinlichkeit zu dem ursprünglichen Atom zurückkehrt, sobald die Potentialschranken groß genug sind, um die Übergangswahrscheinlichkeit unter eine bestimmte Grenze herabzudrücken. Dieser Hinderungsgrund verschwindet, sobald die Zahl der Elektronen pro Atom im gleichen Band nicht ganzzahlig ist. Die Leitfähigkeitsänderungen können dabei von der Größenordnung 10^{10} sein. Für NiO werden die Bedingungen genau besprochen, ebenso für stöchiometr. Cu_2O mit vollständig gefülltem 3 *d*-Band u. für ZnO. Das Auftreten der Photoleitfähigkeit beim Cu_2O, CuJ usw. (volle 3 *d*-Bande) u. ihr Fehlen bei Substanzen vom NiO-Typ (3 *d* unvollständig) wird ebenfalls erklärt. In einer anschließenden Diskussionsbemerkung (S. 72—73) wird außerdem eine Erklärung für das Fehlen der Leitfähigkeit beim NiO-Typ vorgeschlagen. (Proc. physic. Soc. **49**. 59—71. 31/8. 1937. Eindhoven, Holland, Philips Gloeilampenfabr.) BRUNKE.

G. Mikhailov, *Der Einfluß der Temperatur auf den dynamischen Piezomodul von Seignettesalz.* Über die Meßmeth. vgl. C. **1936**. II. 2508. Der Piezomodul d_{14} von *Seignettesalz* wurde für die mit der *b*- u. *c*-Achse des Krystalls einen Winkel von 45° bildenden Richtung für den Temp.-Bereich von 5—40° bestimmt. Die Feldstärke betrug 1—2 V/cm, die Frequenz des Krystalls 100 kHz; das elektr. Feld lag parallel zur *a*-Achse. Ferner wurde für den gleichen Krystall u. im gleichen Temp.-Bereich die DE. ε gemessen. Ergebnisse: Der so gemessene dynam. Wert von d_{14} u. ε ist bei 5° etwa 60-mal größer als der statische. Für d_{14} (in 10^{-5} absol. Einheiten) u. ε wurden bei den in ( ) genannten Tempp. folgende Werte gefunden: 3 bzw. 99 (5°), 3,3 bzw. 99 (10°), 3,5 bzw. 100 (15°), 5 bzw. 140 (20°), 8,2 bzw. 245 (23,5—24,5°, oberer CURIE-Punkt, beide Werte stellen die Maximalwerte dar), 5 bzw. 115 (30°), 4 bzw. 80 (35°), 3,5 bzw. 55 (40°) (weitere Daten s. im Original). Die Temp.-Abhängigkeit von d_{14} wird durch die Annahme erklärt, daß beim CURIE-Punkt eine Änderung des Krystallzustandes stattfindet u. daß dadurch die Anziehungskräfte zwischen den einzelnen Krystallmoll. geschwächt werden; mit dieser Verminderung der Kraftwrkg. sei eine Rotation der Moll. im Krystall verbunden. (Techn. Physics USSR **4**. 461—65. 1937. Leningrad, Industrial Inst., Labor. of Experimental Physics.) FUCHS.

J. Surugue, *Das Fehlen der Sättigung bei sehr schwachen Ionisationsströmen.* Der Einfl. der elektr. Feldstärke bei der Messung sehr schwacher Ionisationsströme wird experimentell untersucht. Es zeigt sich, daß eine wahre Sättigung nie zu erreichen ist, sondern daß selbst bei ganz schwachen Strömen, an der Meßgrenze (höchst empfindliche Elektrometer) eine Feldstärkeabhängigkeit des Ionisationsstromes existiert. (J. Physique Radium [7] **8**. 343—46. Aug. 1937. Inst. du Radium.) ETZRODT.

L. N. Dobretzow, *Der Einfluß eines elektrischen Feldes auf die Oberflächenionisation.* Es wurde der Einfl. eines elektr. Feldes auf die Oberflächenionisation von K u. Na auf W bei verschied. Tempp. untersucht. Die Ergebnisse wurden mit der von MORGULISS gegebenen Theorie (C. **1935**. I. 2140) verglichen, wobei sich Schwierigkeiten bei der Anwendung dieser Theorie zur Erklärung der Vers.-Ergebnisse ergaben. Es ist jedoch möglich, den Feldeinfl. auf den Ionisationsgrad als eine Art SCHOTTKY-Effekt von Ionen aufzufassen. Es zeigt sich ferner ein Einfl. des Feldes auf die Konstante in der LANGMUIR-SACHschen Formel. (J. exp. theoret. Physik [russ.: Shurnal experimentalnoi i teoretitscheskoi Fisiki] **6**. 552—60. 1936. Leningrad, Univ., Physikal. Inst.) KLEVER.

P. Lukirski, *Untersuchung der Oberflächenionisation.* Die Unters. der Ionisation von Kalium u. Natrium an der Oberfläche von glühendem thoriertem Wolfram zeigte, daß die Ionisation an den gleichen Stellen u. mit der gleichen Ausbeute wie bei reinem W erfolgt. Daraus folgt, daß das Th auf dem W „fleckenweise" verteilt sein muß. Die Elektronenemission wird durch die mittlere Austrittsarbeit der Oberflächen charakterisiert, während die Ionisation der Atome direkt durch den Platz der Wechselwrkg. bestimmt wird. Es wird ferner der Begriff des „assoziierten" Elektrons eingeführt, d. h. des mit dem entsprechenden Elektron des Grundmetalles vereinigten Valenzelektrons des Alkalimetalles. Auf Grund dieser Vorstellung wird ein energet. Kreisprozeß betrachtet u. die Abhängigkeit des Ionisationsgrades von der Arbeitsfunktion für die Ablösung des Atoms u. Ions abgeleitet. Die Ablösungsarbeit des Ions wird im wesentlichen durch die elektrostat. Kräfte der Anziehung zwischen den Ionen u. der Metalloberfläche bestimmt. (Bull. Acad. Sci. URSS Sér. chim. [russ.: Iswestija Akademii

Nauk SSSR Sserija chimitschesskaja] **1936**. 793—804. Leningrad, Univ., Physikal. Inst.) KLEVER.

A. N. Dobroljubski, *Über die sekundäre Elektronenemission komplizierter Oberflächen.* Inhaltlich ident. mit der C. **1937**. I. 29 referierten Arbeit. (J. techn. Physik [russ.: Shurnal technitscheskoi Fisiki] **6**. 1489—96. 1936. Leningrad, Labor. für die sek. Elektronenumform.) KLEVER.

S. I. Freiwert, *Die Stabilität von Selenphotoelementen.* (Vgl. C. **1936**. II. 32.) Die Unters. der bei den Selenphotoelementen auftretenden Alterung zeigte, daß der Alterungsprozeß in einer Verringerung des Widerstandes der Sperrschicht besteht, die zu einer Verringerung photoelektr. EK. führt. Diese Alterung ist stark von der Art des Gases, in dem die Kathodenzerstäubung beim Auftragen der oberen Goldelektrode erfolgt, abhängig. Bes. empfindlich sind die unbedeckten Photoelemente gegenüber Hg-Dämpfen, wobei schon die geringsten Spuren der letzteren ein vollständiges Verschwinden des Photoeffektes nach sich ziehen. Die günstigsten Ergebnisse wurden bei der Zerstäubung in Luft u. nach Bedeckung der Oberfläche mit Zaponlack erzielt. (J. techn. Physik [russ.: Shurnal technitscheskoi Fisiki] **6**. 1855—63. 1936. 1936. Leningrad, Opt. Inst.) KLEVER.

L. W. Schubnikow und **W. I. Chotkewitsch**, *Kritische Werte des Feldes und des Stromes bei supraleitendem Zinn.* (J. techn. Physik [russ.: Shurnal technitscheskoi Fisiki] **6**. 1937—43. 1936. Charkow. — C. **1937**. I. 2333.) KLEVER.

Maurice Fallot, *Magnetische Eigenschaften von Eisenlegierungen mit Rhodium.* (Vgl. C. **1937**. II. 2496.) Das Syst. Fe-Rh ist dadurch bes. ausgezeichnet, daß die Übergangstempp. von der α- in die γ-Phase mit steigender Rh-Konz. bis zu 15 Atom-% Rh zunächst kleiner werden, mit weiter steigender Konz. dann aber wieder größer werden u. bei etwa 30 Atom-% Rh schon über 1000° liegen. Die CURIE-Tempp. nehmen mit steigendem Rh-Geh. zunächst sehr wenig ab (2° pro Atom-% Rh). Sie liegen dann zwischen 6,5 u. 23 Atom-% Rh in der γ-Phase u. sind daher nicht zu beobachten, weil die spontane Magnetisierung im γ-Gitter 0 ist. Bei Konzz. größer als 28 Atom-% Rh nehmen die CURIE-Tempp. dann erheblich schneller ab u. betragen bei 60 Atom-% Rh etwa 200°. Interessant ist auch der Konz.-Verlauf des mittleren magnet. Atommoments in Fe-Rh-Legierungen. Wie im Syst. Fe-Co nimmt hier mit wachsendem Rh-Zusatz das magnet. Atommoment von Fe-Rh-Legierungen zunächst zu u. zwar linear bis 20 Atom-% Rh. Dort beträgt es 12 WEISS-Magnetonen. Bei höheren Konzz. als 20% Rh nimmt das mittlere Atommoment dann wieder ab, wobei es allerdings noch bei 40 Atom-% Rh über dem des reinen Fe liegt. (C. R. hebd. Séances Acad. Sci. **205**. 558—60. 4/10. 1937. Straßburg, Univ. Physikal. Inst.) FAHLENBRACH.

J. K. Sawoisski und **B. M. Kosyrew**, *Über den Einfluß eines konstanten magnetischen Feldes auf die Erhitzung von wässerigen Elektrolytlösungen in Hochfrequenzfeldern.* (Vorl. Mitt.) Die Verss. zeigten, daß die Erhitzung einer 0,007-n. KCl-Lsg. in einem Feld hoher Frequenz (λ = 530 cm) durch die Ggw. eines konstanten magnet. Feldes beschleunigt wird. Das Maximum der Beschleunigung wurde unter den gegebenen Vers.-Bedingungen bei einem magnet. Feld von 4350 Gauß ermittelt. (J. exp. theoret. Physik [russ.: Shurnal experimentalnoi i teoretitscheskoi Fisiki] **6**. 612—14. 1936. Kasan, Univ.) KLEVER.

* **Frank Hovorka** und **John Colbert Simms**, *Die Leitfähigkeit verschiedener Salze in n-Propyl- und Isopropylalkohol.* Die Leitfähigkeiten von *KBr*, *KJ*, *NaBr* u. *NaJ* werden in Propyl- u. Isopropylalkohol bestimmt. Λ_∞ ist beträchtlich kleiner als in A., auf Grund der Viscositäts- u. Dielektrizitätskonstanten kann dies nicht erklärt werden. Möglicherweise spielt die chem. Natur des Lösungsm. eine bes. Rolle oder die benutzten Konstanten sind nicht richtig. Die nach FUOSS u. KRAUS (C. **1933**. I. 2223) berechneten Dissoziationskonstanten zeigen, daß die Salze sich wie schwache Elektrolyte in den beiden Alkoholen verhalten, das OSTWALDsche Verdünnungsgesetz gibt im Widerspruch hierzu jedoch keine Konstanten. Das Additivitätsprinzip der Leitfähigkeiten gilt für die untersuchten Alkohole nicht. (J. Amer. chem. Soc. **59**. 92—95. Jan. 1937. Cleveland, Ohio.) H. SCHÜTZA.

Baker Wingfield und **S. F. Acree**, *Temperatur- und Hysteresefehler bei Kalomelhalbzellen.* Gesätt. u. ungesätt. KCl-Kalomelhalbzellen werden Temp.-Änderungen zwischen 22,5 u. 31,3° unterworfen, der Unterschied der EK. gegen eine gesätt. Kalomelhalbzelle bei 25° wird dabei gemessen. Bei einer solchen Temp.-Änderung von etwa 8°

---

*) Elektrochem. Unterss. an organ. Verbb. s. S. 4301.

innerhalb von 2 Stdn. bleibt hierbei der gemessene EK.-Wert hinter dem Gleichgewichts-EK.-Wert, der der Temp. der KCl-Lsg. in der Zelle entspricht, um 0,5—0,9 mV zurück. Nach 2—3 Stdn. betragen diese Abweichungen noch 0,2—0,3 mV. Für genaue Messungen, z. B. des p_H auf 0,01 p_H-Einheiten, ist es wegen dieser Hysterese also nötig, die Halbzellen schon einige Stdn. vor der Messung bei konstanter Temp. zu halten. Für eine Genauigkeit von nur 0,1 p_H-Einheiten können Temp.-Änderungen von 4—5° geduldet werden, ohne daß eine Temp.-Korrektion angebracht werden muß. Halbzellen, die in einem DEWAR-Gefäß gegen kleine Schwankungen der Raumtemp. geschützt waren, ergaben ein stabileres Potential als ungeschützte. Die EK.-Änderung pro Grad betrug bei der gesätt. Halbzelle +0,25 mV, bei der ungesätt. (3,8-n.) +0,47 mV. Da der Temp.-Koeff. der Zelle Pt^-, H_2 (1 at) | HCl (1-n.) || KCl (gesätt.) | HgCl, $\overset{+}{Hg}$ —0,76 mV/Grad beträgt, muß also die Wasserstoffhalbzelle zusammen mit dem Diffusionspotential eine augenscheinliche EK.-Änderung von ca. —1,0 mV/Grad ergeben, so daß die Temp. der Wasserstoffelektrode bei genauen p_H-Messungen sorgfältig kontrolliert werden muß. (J. Res. nat. Bur. Standards **19**. 163—75. Aug. 1937. Washington.) REITZ.

A_3. Thermodynamik. Thermochemie.

* **Manfred Puschner**, *Untersuchungen über thermische Diffusion in Gasgemischen.* II. (I. vgl. C. **1934**. II. 2355.) Die früheren Verss. von BLÜH werden mit derselben Meth. auf die Edelgaspaare He-Ne u. He-Ar ausgedehnt. Ferner werden frühere Messungen an H_2-CO_2-Gemischen auf höhere Tempp. ausgedehnt u. schließlich Unterss. über die Druckabhängigkeit der therm. Diffusion angestellt. Die App. wird etwas verbessert. Die untere Temp. wird mit einem Hg-Thermometer, die Temp.-Differenz T_2—T_1 mit einem Cu-Konstantenthermoelement gemessen. Bei den Messungen an den H_2-CO_2-Gemischen (1 : 1) liegt T_2 zwischen 100 u. 550°, der Druck zwischen 50 u. 76 cm Hg. Eine von IBBS u. WAKEMAN (C. **1932**. I. 1988) bei 145° gefundene Anomalität wird nicht bestätigt; jedoch scheint nach den Ergebnissen des Vf. das CO_2-Mol. mit steigender Temp. infolge der Stöße aus der Quadrupolgestalt in die Dipolgestalt überzugehen. Vom Druck ist die therm. Diffusion im untersuchten Bereiche in jenem Gemisch unabhängig. — Die obigen Edesgasgemische werden bei je 6 Mischungsverhältnissen u. T_1 = ca. 300°, T_2 = 390—620° absol., sowie p = 1 at untersucht. Durch Auftragung der %ig. Entmischung gegen log (T_2/T_1) ergeben sich Kurven, die mit der theoret. Erwartung übereinstimmen (linearer Verlauf, im Gegensatz zum obigen Gemisch). Ferner stimmen die Ergebnisse für die Edelgasgemische gut mit denen von IBBS überein. Aus den Meßdaten ergibt sich der Exponent im Kraftgesetz der Wechselwrkg. für He-Ne mit kleinem He-Geh. nach einer Näherungsformel zu q = 10, im Einklang mit dem BORN-LANDÉschen Wert. Für He-Ar folgt q = 15; dieser Wert ist kleiner als derjenige von IBBS (q = 18), aber ident. mit dem von SIMON u. v. SIMSON (Z. Physik **25** [1924]. 160) aus der Kompressibilität nach BORN berechneten Wert. (Z. Physik **106**. 597—605. 12/8. 1937. Prag, Deutsche Univ.) ZEISE.

W. P. Kelberg, *Wärmeleitfähigkeit von Glimmerblättchen.* Die Unters. der Wärmeleitfähigkeit von Glimmerblättchen als Wärmeisolationsmaterial zeigte, daß die Wärmeleitfähigkeit von der Richtung des Wärmestromes abhängig ist. Durch Anordnung der Glimmerblättchen senkrecht zum Wärmestrom lassen sich die wärmeisolierenden Eigg. der Konstruktion um etwa das doppelte erhöhen. Es wird auf die Vorteile gegenüber der Schlackenwolle hingewiesen. (J. techn. Physik [russ.: Shurnal technitscheskoi Fisiki] **6**. 2013—18. 1936. Leningrad, ZKTJ.) KLEVER.

Edith Ford Sollers und **J. L. Crenshaw**, *Die Dissoziationsdrucke von Kaliumdeuterid und Kaliumhydrid.* Die Messung der Dissoziationsdrucke von K-Hydrid u. K-Deuterid in dem Temp.-Bereich von 270—390° bzw. 270—360° wird beschrieben. In diesem Bereich ist der Dissoziationsdruck des Deuterids 2,0- (bei 270°) bis 2,2-mal (bei 360°) so groß wie der des Hydrids. Es ist zu erwarten, daß bei tiefen Tempp. die Unterschiede geringer sind. Die für das Hydrid gefundenen Zahlen stimmen mit den von KEYES (C. **1912**. II. 999) erhaltenen überein. Aus der Temp.-Abhängigkeit der Dissoziationsdrucke ergeben sich die Bldg.-Wärmen zu 14 150 cal/Mol für das Hydrid u. 14 450 für das Deuterid, wobei der Unterschied kaum größer als der experimentelle Fehler ist. Durch Überleiten eines Wasserstoff-Deuteriumgemisches über Kalium bei 300—350° müßte eine erhebliche Anreicherung des Deuteriums in der Gasphase zu er-

*) Thermochem. Unterss. an organ. Verbb. s. S. 4303.

reichen sein. (J. Amer. chem. Soc. **59**. 2015—22. 6/10. 1937. Bryn Mawr, Pa., Bryn Mawr College, Chem. Labor.) REITZ.

W. Świętosławski und **E. Ramotowski**, *Untersuchungen über den Einfluß der Ausdehnung der Dämpfe auf den Wirkungsgrad der Destillation.* Um den Einfl. der adiabat. Ausdehnung der Dämpfe auf den Wrkg.-Grad der Dest. zu untersuchen, verwenden Vff. einen Dest.-App., bei dem die Dämpfe aus dem Aufsatz des eigentlichen Dest.-Gefäßes nacheinander durch drei treppenförmig angeordnete Dephlegmatoren gehen, von denen jeder durch ein an sein unteres Ende anschließendes enges U-Rohr (ein Schenkel elektr. beheizt) mit zentralem Steigrohr in Verb. mit dem oberen Teil des vorhergehenden steht; auch in diesem oberen Teil ist eine elektr. Heizwicklung angebracht. Infolge der adiabat. Ausdehnung stellt sich zwischen den benachbarten Dephlegmatoren eine Druck- u. Temp.-Differenz (bei CCl_4 3,5—5°) ein. Bei der Rektifizierung von CCl_4 von Handelsqualität u. CCl_4 mit Zusatz von 0,538 u. 1,922% Chlf. in diesem App. werden jeweils Destillate von höchstem Reinheitsgrad erhalten. Die adiabat. Ausdehnung erhöht somit beträchtlich die Wirksamkeit von Dest.-Apparaten. (Roczniki Chem. **17**. 201—08. 1/5. 1937. Warschau, Techn. Hochschule, Inst. f. physikal. Chemie.) R. K. MÜLLER.

G. Graue und **N. Riehl**, *Untersuchungen über die Porenweite und das innere Volumen amorpher und krystalliner Stoffe.* Ausführliche Wiedergabe der C. **1937**. II. 1756 referierten Unters. über die Best. des spezif. Vol. von ZnS mit Hilfe von Rn als „Pyknometerflüssigkeit". (Z. anorg. allg. Chem. **233**. 365—75. 27/8. 1937. Berlin-Dahlem, Kaiser-Wilhelm-Inst. f. physikal. u. Elektrochemie, u. Berlin, Auerges., Wissenschaftl. Labor.) THILO.

M. and B. Ruhemann, Low temperature physics. Cambridge: U. P. 1937. (324 S.) 8°. 18 s.

A₄. Grenzschichtforschung. Kolloidchemie.

Wilhelm Stenstrom und **Irwin Vigness**, *Über die Wirkung von Strahlung auf Öltropfen.* Röntgen-, β-Strahlen u. UV-Licht, oder allg. Strahlung genügend großer Quanten, beeinflussen Öltropfen (auf schwach alkal. — 0,001-n. — W.) dahin, daß sie ihren Durchmesser proportional der Bestrahlungsdauer u. Intensität vergrößern. Diese Erscheinung beruht vermutlich auf einer — wenigstens teilweisen — Oxydation des Öls. Nach Beendigung der Bestrahlung hört das Wachsen der Öltropfen nur langsam auf. Bestrahlt man in den gleichen App. das reine Öl u. bringt nach der Bestrahlung einen Tropfen desselben auf W., so wächst auch dieser Tropfen, ähnlich wie bei der Bestrahlung auf W., etwa proportional der Strahlung. Die Verss. sollen fortgesetzt werden. (J. Chem. Physics **5**. 298—301. Mai 1937. Minneapolis, Minn., Univ., Medizin. Inst., Abt. f. Biophysik.) SCHENK.

N. Fuchs, I. Petrjanow und **B. Rotzeig**, *Über die Aufladungsgeschwindigkeit von Tröpfchen im Ionenstrom.* Inhaltlich ident. mit der C. **1937**. I. 542 referierten Arbeit. (Bull. Acad. Sci. URSS Sér. chim. [russ.: Iswestija Akademii Nauk SSSR Sserija chimitschesskaja] **1936**. 833—41. Moskau, KARPOW-Inst.) KLEVER.

W. Ptschelin, *Über die Sole des Emeraldins.* II. *Der Mechanismus der stabilisierenden Wirkung der Gelatine bei der Solbildung.* (Colloid J. [russ.: Kolloidny Shurnal] **2**. 765—77. 1936. — C. **1937**. I. 2577.) KLEVER.

H. G. Bungenberg de Jong, *Koazervation.* II. Fortführung u. Schluß des Sammelref. (vgl. C. **1937**. II. 1527) über Auftreten, Charakter u. Eigg. der Koazervation, das ist Entmischen von koll. Lsgg. bei z. B. Elektrolytzusatz in eine klare überstehende u. eine gelartige, das Koll. enthaltende Flüssigkeit. (Kolloid-Z. **80**. 221—31. 350—60. Sept. 1937. Leiden.) K. HOFFMANN.

R. Ruyssen und **E. Verstraete**, *Die komplexe Koazervation des Systemes Gelatine-Saponin.* Ausgehend von einer 1%ig. Saponinlsg. (p_H = 3,20) u. einer 1%ig. Gelatinelsg. (p_H = 4,45) stellen Vff. hieraus Solgemische mit verschied. Konzz. der einzelnen Komponenten u. mit durch 0,1-n. HCl u. NaOH passend eingestellten p_H-Werten (zwischen 2,60 u. 6,50) her. Bei der Einw. dieser entgegengesetzt geladenen Sole aufeinander tritt bei einem $p_H > 3,20$, in Gemischen mit etwa 10—50% Saponin, entsprechend 90—50% Gelatine, Koazervation auf (erkannt an der Trübungszunahme der Lsg.). Gleichzeitig wird die Viscosität der Solgemische verfolgt, die gegenüber der arithmet. berechneten in Fällen auftretender Koazervation ausgesprochene Minima zeigt. (Bull. Cl. Sci. Acad. roy. Belgique [5] **23**. 739—48. 1937. Gent [Gand], Univ. Labor. de Chimie coll. Inst. de Pharm.) K. HOFFMANN.

Richard Gans, *Der Depolarisationsgrad bei Lichtzerstreuung unter verschiedenen Bedingungen.* Ist der Depolarisationsgrad bei linear polarisiertem u. vertikal schwingendem Primärlicht Δ_v, bei horizontal schwingendem Δ_h u. bei unpolarisiertem Primärlicht Δ_u, dann ist $1/\Delta_u = {}^1/_2\,(1/\Delta_v + 1/\Delta_h)$. Das von R. S. KRISHNAN (vgl. C. **1936**. I. 2715) angegebene Reziprozitätsgesetz muß durch obige Beziehung ersetzt werden. (Physik. Z. **38**. 625—26. 15/8. 1937. Berlin.) SCHRECK.

B. Derjagin und **M. Kussakow**, *Die Eigenschaften dünner Flüssigkeitsschichten und ihr Einfluß auf die Wechselwirkung mit festen Oberflächen.* (Vgl. C. **1937**. I. 4348.) Es wurde eine Meth. ausgearbeitet, die es gestattet, die Abhängigkeit des Druckes P einer dünnen Fl.-Schicht von ihrer Dicke h zu bestimmen. Diese Meth. gestattet, eine energet. Charakteristik für dünne Übergangsschichten (Solvathüllen) zu geben u. ihre Dicke h zu bestimmen. Für den Fall einer hydrophilen Glimmeroberfläche ist h_0 für W. von der Größenordnung 1 μ; Elektrolyte können die Dicke (oder den Druck) der Solvathülle stark herabsetzen. Ferner wurde ein Zusammenhang zwischen der „Spaltwrkg." (die durch den Druck P zum Ausdruck kommt) der Solvathüllen u. einer Reihe anderer Erscheinungen beobachtet; so kann man den Druck P zur Erklärung des Effektes der Härteverminderung unter dem Einfl. eines äußeren Mittels (Effekt von P. REHBINDER) heranziehen. Ferner kann man den „P-Effekt" der Theorie der Stabilisation u. Koagulation disperser Systeme u. lyophiler Kolloide u. ihrer Quellung zugrundelegen, u. ihn auch mit dem Sedimentvol. u. Filtrationserscheinungen des W. im Boden in Zusammenhang bringen. Schließlich kann man noch die Öligkeit der Schmiermittel durch den Druck der Solvathüllen der Schmiere erklären. Mit dem „P-Effekt" kann man thermodynam. den „$\Delta\,p$-Effekt" der Dampfdruckerniedrigung der Solvathüllen in Verb. bringen. Diese u. a. Anomalien in dünnen Schichten gestatten, theoret. eine Reihe von Bodeneigg. (u. überhaupt von Dispersoiden), in erster Linie der mechan. u. therm. (Plastizität, Gefrierbarkeit u. a.) zu erklären. (Bull. Acad. Sci. URSS Sér. chim. [russ.: Iswestija Akademii Nauk SSSR Serija chimitschesskaja] **1936**. 740—53. Moskau, Akad. d. Wissenschaften, koll. u. electrochem. Inst.) KLEVER.

Ludwig Kratz, *Untersuchungen über Reinigung von Kolloiden durch Elektrodialyse.* Vf. berichtet über Unterss. mit 2 Elektroschnelldialysatoren über die Reinigung von Koll.-Lsgg. von Elektrolytverunreinigungen. Bei Gummi arabicum-Solen mit 0,1-n. HCl bzw. 0,1-n. NaOH konnten nach 3 bzw. 1,75 Stdn. keine Cl'- bzw. $Na^{\cdot}$-Ionen mehr nachgewiesen werden. Die Reinigung erfolgte bei konstant gehaltener Stromstärke u. entsprechend variierter Spannung. Diese nahm nach gewisser Zeit, bei der auch Aufhören der Nachweisbarkeit eintritt, plötzlich stark zu. Die $H^{\cdot}$-Ionenkonz. (bestimmt mit Glaselektrode) kann bei den Verss. mit HCl durch eine einfache, aus der Diffusionsgleichung abgeleitete logarithm. Beziehung dargestellt werden. Bei der Reinigung von Salzen sind in Fällen mit unterschiedlicher Ionenwanderungsgeschwindigkeit schwer p_H-Änderungen zu vermeiden. Durch Anwendung von Anoden- u. Kathodenmembranen verschied. Durchlässigkeit u. Oberfläche sowie Regulierung des W.-Durchflusses im Kathoden- u. Anodenraum kann die p_H-Änderung jedoch in gewissen Grenzen gehalten werden (Diskutierung am Beispiel einer Serumreinigung von $(NH_4)_2SO_4$). (Kolloid-Z. **80**. 33—43. Juli 1937. Jena, Labor. d. Jenaer Glaswerke Schott & Gen.) K. HOFFMANN.

Tetsuya Ishikawa, *Die Viscosität gemischter Salzlösungen.* 15 verschied. Formeln verschied. Autoren zur Berechnung der Viscosität bin. Gemische wurden daraufhin geprüft, wie genau die nach ihnen berechneten Werte mit experimentell erhaltenen (Messungen von BANCHETTI, RUBY u. KAWAI, PARKS u. KELLEY, sowie MAC FARLANE u. WRIGHT) übereinstimmen. Dabei erwies sich die vom Vf. (C. **1930**. I. 3018) vorgeschlagene Formel allen anderen überlegen. (Bull. chem. Soc. Japan **12**. 16—24. Jan. 1937. Tokio, Inst. of Physical and Chemical, Research, Hongo. [Orig.: engl.]) F. ERBE.

R. Haller und **B. Frankfurt**, *Über den Einfluß von dreiwertigen Metallsalzen auf Lösungen von Gummi arabicum.* Während 1- u. 2-wertige Metallsalze relativ unwirksam sind, wird die Viscosität u. die Eigg. von Gummi arabicum-Solen durch 3-wertige Salze sehr stark beeinflußt. Vff. bestimmen die relative Viscosität von verschied. konz. Gummi arabicum-Solen bei Zusatz verschied. Mengen von $FeCl_3$. Diese besitzt zunächst bei etwa 0,001 g $FeCl_3$/ccm ein Minimum, um dann nach Durchschreiten eines Maximums bei 0,002—0,003 g $FeCl_3$/ccm je nach Solkonz. erneut abzufallen. Das Verh. ist bei Fe-Salzen mit anderen Anionen ganz analog. Es bilden sich bei höheren

Sol- u. Salzkonzz. gallertartige nicht mehr fließende Komplexe. Vff. berichten über eine Anwendung dieser Ergebnisse auf ein Textildruckverfahren. (Kolloid-Z. **80**. 68—72. Juli 1937. Riehen b. Basel.) K. Hoffmann.

Kimio Kawakita, *Über die Chemisorption von Kohlendioxyd durch reduziertes Eisen.* I. (Vgl. C. **1936**. II. 1869.) Bei der bereits früher untersuchten Einw. von CO_2 auf einen Katalysator aus red. Fe zwischen 300 u. 400° findet Vf. eine irreversible Sorption bei n. Aktivität des Katalysators. Im mittleren Gebiet der Sorption ergibt sich die aufgenommene Menge proportional der Quadratwurzel aus der Zeit; der Enddruck des CO_2 ist immer prakt. gleich Null. Diese irreversible Sorption beginnt bei 150—200°. Die Aktivität nimmt bei wiederholter Sorption ab, kann aber durch erneute Red. mit H_2 unter H_2O-Bldg. wieder hergestellt werden. Bei Verwendung von Katalysatoren mit verschied. Aktivität ergibt sich aus Messungen mit CO u. CO_2 eine gewisse Selektivität der Sorption. Wenn Zers. des CO erfolgt, findet an dem mit CO_2 gesätt. Katalysator u. an dem gesinterten Katalysator keine CO_2-Sorption statt. Am vergifteten Katalysator sind CO u. CO_2 unwirksam. Die obige Zeitabhängigkeit der Sorption wird auf Grund des von Lennard-Jones (C. **1932**. II. 991) angenommenen Diffusionsmechanismus an den Korngrenzen gedeutet. Es könnte auch eine chem. Wechselwrkg. zwischen den diffundierenden CO_2-Moll. u. akt. Metallatomen stattfinden, hierfür wird ein möglicher Kettenmechanismus angegeben:

1. $Fe + (CO_2)_{ads.} = Fe_xO_y + (CO)_{ads.}$ 2. $(CO)_{ads.} = {}^1/_2\, C + {}^1/_2\, (CO_2)_{ads.}$ usw. (Rev. physic. Chemistry **8**. 89—91. 1934. [Nach engl. Ausz. ref.] Sep. Rev. physic. Chem. Japan **11**. 39—53. 1937. [Orig. engl.]) Zeise.

Kimio Kawakita, *Über die Chemisorption von Kohlendioxyd durch reduziertes Eisen.* II. *Der Einfluß der Chemisorption auf die van der Waalssche Adsorption von Kohlendioxyd bei 0°.* (I. vgl. vorst. Ref.) Die früher (C. **1936**. II. 1869) mitgeteilten experimentellen Ergebnisse werden auf Grund der Langmuirschen Adsorptionstheorie ausgewertet. Aus den Meßdaten wird der Faktor a in der Beziehung $Q = \eta\, S = a\, \Theta_1 = a\, (N/N_0)\, \eta$ berechnet (Q = adsorbierte Gesamtmenge, η = je qcm adsorbierte Molzahl, N_0 = Zahl der Adsorptionsstellen je qcm, S = gesamte Oberfläche, Θ_1 = besetzter Bruchteil der Oberfläche). Ferner wird Θ_1 u. $N_0\, S$ für jeden Vers. ermittelt. Es ergibt sich, daß die Gesamtzahl der Adsorptionsstellen („elementary spaces" nach Langmuir) im Falle B (vgl. das frühere Ref.) erheblich größer als im Falle A ist, während der mit adsorbierten Moll. besetzte Teil der Oberfläche nicht so stark beeinflußt wird; Θ_1 hat bei einem Druck von 150 mm Hg immer Werte zwischen 0,90 u. 0,96. (Rev. physic. Chemistry **10**. 200—211. 1936. Kyoto, Imper. Univ. [Nach engl. Ausz. ref.] Sep.) Zeise.

R. Klar, *Über die Adsorption von Äthan, Äthylen, Acetylen und Wasserstoff und die Polymerisation und Hydrierung von Äthylen und Acetylen an Kohle, Kohlekontakten und aktivem Eisen.* Es wird die akt. Adsorption von C_2H_2, C_2H_4, C_2H_6 u. H_2 an 3 Kohlepräpp. mit verschied. Fe-Geh. sowie an akt. Fe untersucht, die Ergebnisse beider Vers.-Reihen werden miteinander verglichen. — 1. *Die Kohlekontakte*: Entsprechend gereinigte u. präparierte Holzkohle mit 0,08% Fe (I), mit 0,36% Fe (II) u. mit 2,5% Fe (III). — 2. *Die KW-stoffe* C_2H_2, C_2H_4, C_2H_6 sowie H_2 wurden vor Verwendung sorgfältig gereinigt. — 3. *Die Adsorptionsverss. an den Kohlekontakten*: Für C_2H_4 u. C_2H_6 konnten bei den Adsorptionsverss. an II u. III die 3 Isothermenpunkte für 75, 50 u. 25° in einer Vers.-Reihe aufgenommen werden, da sich die reversiblen Gleichgewichte schnell einstellen. Für C_2H_2 konnte dagegen auf gleiche Weise kein reversibles Gleichgewicht beobachtet werden. Eingehende Verss. an II zeigten vielmehr, daß an einem bei 400° entgasten Präp. die Adsorption von C_2H_2 keinen einfachen Sorptionsvorgang darstellt, sondern daß als Begleiterscheinung immer eine Rk. auftritt. — Für die Adsorptionswärmen der 3 Gase an den Kontakten gilt: Mit fallender Belegungsdichte u. mit steigendem Fe-Geh. steigt die Adsorptionswärme. Für das zum Vgl. mit herangezogene akt. Fe, bei dem mit fallenden Konzz. in der adsorbierten Schicht die mol. Adsorptionswärme bis zu 12 kcal ansteigt, gilt: die aktivierten Zentren adsorbieren mit höherer mol. Wärmetönung (16,0 kcal) als die Oberfläche (etwa 6 kcal). Dazwischen sind alle Übergangspotentiale in einer bestimmten Verteilung vorhanden. Gleichzeitig sind die Stellen höheren Potentials stärker belegt als die inneren. Umgekehrt tritt bei Temp.-Erhöhung die Desorption zuerst an den Stellen niederen Potentials ein. — Aus der Sorption von C_2H_2 wird eine Zerlegung des Gesamteffektes in einen momentan verlaufenden Prozeß der physikal. Adsorption u. einen langsamen, temperaturabhängigen Vorgang der aktivierten Adsorption durchgeführt. Für ersteren

Prozeß wird die Adsorptionswärme, für letzteren die Aktivierungswärme bestimmt. — 4. *Die aktivierte Adsorption von H_2* wird an den gleichen Kohlekontakten ermittelt. Aus der Abhängigkeit der Adsorptionsgeschwindigkeiten vom Fe-Geh. sowie aus dem Einfl. der Entgasungstemp. auf die Aktivierungswärme wird geschlossen, daß die Aktivierung des H_2 nicht an der Kohleoberfläche, sondern an den akt. Eisenzentren erfolgt. — 5. *Die aktivierte Adsorption des C_2H_4* ist in bezug auf die adsorbierte Menge eine Rk. 1. Ordnung. — 6. *Die scheinbare Aktivierungsenergie der C_2H_4-Polymerisation* (an III) beträgt 10,9 kcal. — 7. Die *Temp.-Abhängigkeit der Hydrierungsgeschwindigkeit von C_2H_4* wird an III zwischen 75 u. 150° bestimmt. Die mittlere Aktivierungsenergie wird in 2 Vers.-Reihen zu 7,5 bzw. 7,7 kcal ermittelt. Hydrierungsverss. mit leichtem u. schwerem H an akt. Fe beweisen, daß die Rolle des akt. adsorbierten C_2H_4 bei der Hydrierung dad. gek. ist, daß ein Austausch der H-Atome des C_2H_4 durch D erfolgt. — 8. *Die Hydrierungsverss. von C_2H_2* an III, untersucht mit gleichteiligen Gemengen von C_2H_2 u. H_2 bei 75, 150 u. 250° ergeben, daß im Falle des C_2H_2 ausschließlich Polymerisation aber keinerlei Hydrierung eintritt. Unter gewissen Voraussetzungen läßt sich dies mit der großen Verschiedenheit der Adsorptionskonstanten von H_2 u. C_2H_2 erklären. (Z. Elektrochem. angew. physik. Chem. **43**. 379—89. Juni 1937. Frankfurt a. M., Univ., Physik. chem. Inst.) Erna Hoffmann.

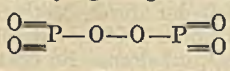
B. Anorganische Chemie.

Peter W. Schenk, *Über das Schwefelmonoxyd.* 7. Mitt. *Eine verbesserte Methode zur Darstellung von reinem Schwefelmonoxyd und einiges über seine Eigenschaften.* (6. vgl. C. **1937**. I. 1390.) Die früher (C. **1933**. II. 2508) angegebene App. zur Reindarst. von SO wird so verbessert, daß sie eine quantitative Synth. von SO erlaubt u. in jedem Augenblick die Messung der hergestellten SO-Mengen gestattet. Ausführliche Beschreibung s. Original. Bei der Analyse des SO ergab sich jetzt, daß das Gas genau die Zus. S : O = 1 : 1 hat, daß aber bei der Zers. des Kondensationsprod. $(S_2O_2)_n$ bei Zimmertemp. im Vakuum nicht reiner S u. SO_2 entsteht, daß vielmehr der abgeschiedene S stets Sauerstoff enthält, der erst bei höherem Erhitzen dieses „SO-Schwefels" teils als SO, teils als SO_2 abgegeben wird. Der abgeschiedene „SO-Schwefel" hat angenähert die Zus. S : O = 2 : 1. Er ist lange haltbar u. kann daher als Mittel zur Aufbewahrung von SO dienen. 100%ig reines SO daraus zu gewinnen, gelingt aber nicht. Die beim Erhitzen auf 100° im Vakuum abgegebenen Gase enthalten stets nur etwa 50% SO. Das Absorptionsspektr. des so hergestellten SO ist das gleiche wie das des direkt aus S u. SO_2 synthet. hergestellten SO. Reines synthet. SO wurde mit stöchiometr. Mengen von Cl_2 (u. Br_2) im Gaszustand zur Rk. gebracht, wobei sich $SOCl_2$ (bzw. $SOBr_2$) bildete, was durch Analyse u. F. des Destillats u. das bei der Rk. der Prodd. mit Ag bei 300° u. bei der therm. Zers. entstehende SO bewiesen wurde. Bei Zusatz von W.-Dampf verschwinden die Banden des SO mit etwa derselben Geschwindigkeit wie bei Zusatz von Cl_2. Mit NO reagiert SO nicht. Bei Nachprüfung des spektroskop. Nachw. von SO ergab sich, daß die Empfindlichkeitsgrenze in einem 1 m langen Absorptionsrohr bei einem Partialdruck des SO von 10^{-3} mm liegt. Im Gegensatz zu Cordes (vgl. C. **1937**. II. 525), der auf Grund der Bandenanalyse des „SO-Spektr." den Träger dieses Spektr. für metastabile S_2-Moll. hält, zeigt Vf., daß alle Eigg. des die „SO-Banden" liefernden Gases auf SO als Träger hinweisen, zumal diese Banden bisher niemals in Abwesenheit von SO beobachtet worden sind. (Z. anorg. allg. Chem. **233**. 385—400. 27/8. 1937. Königsberg i. Pr., Univ., Chem. Inst.) Thilo.

Peter W. Schenk, *Zur Frage nach der Existenz des Selenmonoxyds.* (Vgl. vorst. Ref.) Es wird gezeigt, daß aus Se u. SeO_2 in der Entladung, bei der vorsichtigen Verbrennung von Se in Sauerstoff oder der therm. Zers. von $SeOCl_2$ mit Ag bis zu Tempp. von ca. 350° eventuell SeO entsteht, daß es aber, falls es überhaupt entsteht, im Gegensatz zu SO bei Zimmertemp. nicht existenzfähig ist. (Z. anorg. allg. Chem. **233**. 401 bis 402. 27/8. 1937.) Thilo.

Peter W. Schenk und **Hildegard Rehaag**, *Versuche zur Darstellung von Phosphorperoxyd.* (Vgl. vorst. Ref.) Vff. beschreiben ausführlich die schon früher (C. **1937**. I. 306 kurz mitgeteilten Verss. zur Darst. eines höheren P-Oxydes. Ein durch Überleiten von O_2 über erhitztes P_2O_5 hergestelltes P_2O_5-O_2-Gemisch wird einer elektr. Entladung ausgesetzt. In einer mit Eis gekühlten Kugel des Entladungsrohres scheidet sich dabei eine violette Substanz ab. Die Ausbeuten an dieser Substanz sind am günstigsten bei kleinem Partialdruck des P_2O_5, bei kleinen Stromstärken u. bei einem P_2O_5 : O-Ver-

hältnis von 1: 20. Die besten Resultate entsprechen einem Geh. von etwa 5,5% Oxydationsprod. im Kondensat. Bei Erhitzen des Kondensates auf 130° entwickelt sich Sauerstoff, außerdem scheidet es aus KJ-Lsg. Jod aus. Der beim Erhitzen frei gemachte O_2 u. das ausgeschiedene J sind einander äquivalent. Die violette Substanz entsteht auch, wenn nur P_2O_5 in das Entladungsrohr hineinsublimiert wird, gleichzeitig bildet sich unter diesen Bedingungen aber Phosphor u. ein niederes entzündliches P-Oxyd. Die Zers.-Geschwindigkeit des violetten Prod. ist bei 130° noch sehr gering u. etwa proportional der vorhandenen Peroxydmenge. Bei der Zers. verschwindet die violette Farbe etwas rascher als der O_2 auftritt. Mit Titanylsulfat tritt keine Gelbfärbung auf. In salzsaurer Lsg. wird Anilin in der Kälte zu Nitrosobenzol u. schließlich Nitrobenzol oxydiert. $MnSO_4$-Lsgg. werden beim Erwärmen sofort, in der Kälte langsam violett. Aus Lsgg. des Kondensats läßt sich mit Magnesiamixtur die Phosphorsäure entfernen, das Filtrat liefert (nach Austreiben des NH_3 mit NaOH) mit $AgNO_3$-Lsg. zunächst eine dunkle Fällung, die über Weiß in gelbes Ag-Phosphat übergeht. Im Gegensatz zu P_2O_5 ist die violette Substanz in $CHCl_3$ vollkommen unlöslich. Nach 24-std. Extraktion mit $CHCl_3$ im Soxhlet war der Geh. des Rückstandes von 3—4% auf 11% Peroxyd gestiegen. Unter Feuchtigkeitsausschluß sind die Präpp. monatelang haltbar.



Der violetten P-Verb. wird auf Grund der genannten Rkk. die nebenst. Struktur, also die des Anhydrides der Peroxyphosphorsäure $H_2O_3P—O—O—PO_3H_2$ zugeschrieben. Beim Lösen in W. entsteht neben dieser Säure durch Hydrolyse Phosphormonopersäure. Die bei dieser Annahme merkwürdige Farbe ist nicht auf Anwesenheit von violettem P zurückzuführen. (Z. anorg. allg. Chem. **233**. 403—10. 27/8. 1937.) Thilo.

C. J. Van Nieuwenburg, *Die pneumatolytische Synthese von Silicaten.* Vf. bespricht zusammenfassend die Ergebnisse seiner früheren Arbeiten über die Synth. von Silicaten mit in überkrit. W.-Dampf gelöstem SiO_2 (vgl. z. B. C. **1935**. II. 2033 u. **1932**. I. 34). (Chim. et Ind. **38**. 226—32. Aug. 1937. Delft.) Thilo.

W. F. Bradley, R. E. Grim und **G. L. Clark**, *Eine Untersuchung über das Verhalten von Montmorillonit bei der Wasseraufnahme.* (Vgl. Clark, Grim u. Bradley, C. **1937**. II. 29.) Um die Lage der H_2O-Moll. im Gitter des feuchten Montmorillonits kennenzulernen, untersuchen Vff. die aus einem Wyomingbentonit mit Na-Oxalat ausgesonderten Teilchen von 0,1 u. 0,05 Radius. Das petrograph. u. röntgenograph. einheitliche, lufttrockene Material hatte die Zus. in %: SiO_2 54,93; Al_2O_3 21,71; Fe_2O_3 4,05; CaO —; MgO 2,40; K_2O 0,19; Na_2 0,05; H_2O 17,63 u. ein Basenaustauschvermögen von 90 Milliäqu/100 g. Ungefähr 0,2 g davon wurden auf Pyrexglasröhrchen geschmiert u. dort trocknen gelassen. Beim Trocknen entstand eine papierähnliche Schicht, in der die Basisspaltebenen tangential zum Röhrchen lagen. Durch Anfeuchten u. Wiedertrocknen wurde die Ordnung nicht zerstört. Mit dieser Probe wurden „Drehspektrogramme" (vgl. l. c.) aufgenommen, die mit einem Diagramm von Glimmer verglichen wurden, der analog um ein Röhrchen gewickelt war. Die Kamera konnte durch darin befindliche Salzlsgg. auf einem bestimmten Feuchtigkeitsgrad gehalten werden. Der jeweilige Feuchtigkeitsgeh. der Montmorillonitprobe wurde durch Wägung ermittelt. Es ergab sich, daß mit zunehmendem Feuchtigkeitsgeh. nicht eine kontinuierliche Quellung stattfindet. Bis 98% relativer Feuchtigkeit treten vielmehr fünf deutlich verschied. diskrete Hydrate mit 2, 8, 14, 20 u. 26 Mol. H_2O pro Elementarzelle auf mit Höhen von 9,6; 12,4; 15,4; 18,4 u. 21,4 Å. Die beiden ersten Mole H_2O sind wie im Pyrophyllit, als OH-Gruppen in der Al-Schicht gebunden, die späteren als H_2O. Aus diesen Daten wird geschlossen, daß die Höhen durch schrittweisen Eintritt von Lagen von je 6 H_2O-Molekülen zwischen die Pyrophyllitschichten zustande kommen, wobei die H_2O-Moleküle in den H_2O-Lagen hexagonal angeordnet sind. Daß wie Hofmann u. Nagelschmidt angeben, die Lage des Beugungsringes bei 3,1 Å vom Feuchtigkeitsgeh. unabhängig ist, wird darauf zurückgeführt, daß die Zellenhöhe jeweils um den gleichen Betrag von 3 Å wächst, wodurch die Reflexion von der 3., 4. usf. Ordnung wird. In Zwischengebieten des Feuchtigkeitsgeh. treten auf den Diagrammen die Linien der beiden benachbarten Hydratstufen auf. Die erste Hydratstufe (8 Moll) ist bei etwa 20%, die zweite (14 Moll) bei etwa 95% relativer Feuchtigkeit beständig. Die beiden anderen entstehen nur bei vorsichtigem Trocknen. Die erste über die beiden Mole H_2O des Pyrophyllits hinaus angelagerte H_2O-Schicht nimmt nur 2,8 Å Höhe ein (die anderen jeweils 3), was mit ihrer Lage direkt in Nachbarschaft zu den Pyrophyllitschichten zusammenhängt. Die „Pyrophyllitschichten" im Montmorillonit sind etwas lockerer gepackt als im eigentlichen Pyrophyllit. (Z. Kri-

stallogr., Kristallgeometr., Kristallphysik, Kristallchem. [Abt. A. d. Z. Kristallogr., Mineral., Petrogr.] **97**. 216—22. Aug. 1937, Illinois State, Geological Survey and University.) Thilo.

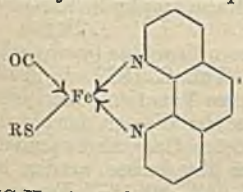
W. Trzebiatowski, *Über die Beziehungen des Rheniums zum Kohlenstoff.* Vf. untersucht die Einw. von Methan auf Re zwischen 300 u. 2200° u. von CO auf Re zwischen 300 u. 1200°. Ferner werden die Gitterkonstanten des Re zu $a = 2{,}755$ Å u. $c = 4{,}448$ Å, $c/a = 1{,}615$ in guter Übereinstimmung mit den Präzisionsbestimmungen von Stenzel u. Weerts (C. **1933**. I. 1573) ermittelt. — Im Anschluß an die Kohlungsverss. des Re werden solche an Os beschrieben. — *Resultate*: Eine Einw. des CH_4 auf Re erfolgt erst ab 800°. Sie besteht allein darin, daß unter Aufweitung des Re-Gitters im Höchstfall bis zu 1% C von dem Re aufgenommen werden. Für eine Carbidbldg. ergeben die röntgenograph. Unterss. keinerlei Anzeichen. — Der Kohlungseffekt bei der Einw. von CO auf Re-Metall ist stark von der Aktivität des Re-Pulvers abhängig. Grobkörniges Re-Pulver ist bei der Behandlung mit CO im Temp.-Intervall von 450—1100° nur imstande, C im Gitter aufzunehmen. Die dabei eintretende Gitteraufweitung ist aber beträchtlich größer als die durch CH_4 bewirkte. Tempern der durch CO gekohlten Re-Proben oberhalb 1100° ruft eine Verminderung der bereits eingetretenen Gitteraufweitung bis auf das Ausmaß der durch Methan hervorgerufenen hervor, was Vf. zu der Vermutung führt, daß oberhalb 1100° eventuell eine Umwandlung erfolgt. Aktiviertes, durch Zers. von NH_4ReO_4 erhaltenes Re oder ein in Form eines Mischkatalysators mit alkalifreiem $Al(OH)_3$ bes. akt. Re ergeben bei der Einw. von CO bei 470 bzw. 600° neben der durch Gitteraufweitung kenntlichen Kohlung des Re die Bldg. einer neuen, vom Vf. als Carbid angesprochenen Phase. Letztere kann bei 1100° einige Zeit ohne Zers. getempert werden, ist aber insofern temperaturunbeständig, als sie sowohl bei 1600° als auch bei 2200° vollständig zers. wird. Zers.-Prod. ist dabei immer das durch seine Gitteraufweitung charakterisierte Re-Metall, das sich auch direkt bei der Einw. von CH_4 auf Re gebildet hat. — Da, nach entsprechenden Verss. an Os, dieses weder ein temperaturbeständiges Carbid bilden kann, noch röntgenograph. nachweisbare C-Mengen in fester Lsg. aufzunehmen vermag, andererseits aber die Bldg. temperaturbeständiger Carbide beim W weitgehend bekannt ist, kommt Vf. zu dem Schluß, daß Re in seinem Verh. gegenüber C eine Mittelstellung zwischen den typ. Carbidbildnern W u. Mn einerseits u. Os andererseits einnimmt. (Z. anorg. allg. Chem. **233**. 376—84. 27/8. 1937. Lemberg [Lwow], Techn. Hochsch., Inst. f. anorgan. Chem.) Erna Hoffmann.

W. Baukloh und **O. Ziebeil**, *Über die Reduktion der Manganoxyde mit festem Kohlenstoff im Vakuum.* Red.-Verss. an MnO_2, Mn_3O_4 u. MnO mit Kohlenstoff im Vakuum bei höheren Tempp. in Ggw. oder Abwesenheit von Fe-Pulver ergeben: 1. Die Red. von MnO_2 mit festem C läßt sich im Vakuum nicht verfolgen, da immer ein Teil des Sauerstoffes nicht unter dem Einfl. von C, sondern bereits allein durch Dissoziation des MnO_2 zu Mn_3O_4 frei wird (vgl. Baukloh u. Durrer, C. **1935**. I. 3333). — 2. Die Red. von Mn_3O_4 mit C erfolgt zwischen 700 u. 1050° prakt. nur bis zur Bldg. von MnO. Unter Einhaltung gleicher Vers.-Bedingungen ähneln die erhaltenen Abbaukurven denen von Fe-Oxyd. Die Red. erfolgt leicht, ohne irgendwelche bes. Schwierigkeiten. — 3. Eine Red. von MnO zu metall. Mn im Vakuum mittels festem C ist ohne Zusatz von Fe zwischen 800 u. 1050° nicht zu erreichen. Erst bei 1150° wird die Red. meßbar u. nach 36 Stdn. ist ein Sauerstoffabbau bis zu 75% festzustellen. Gleichzeitig erfolgt Verdampfen des gebildeten freien Mn zu den kälteren Teilen der Apparatur. — 4. In Ggw. von Fe erfolgt, unter sonst gleichen Vers.-Bedingungen die Red. des MnO schon bei tieferen Temperaturen. Bereits nach 10-std. Vers.-Dauer konnten Vff. an einem Gemisch aus 50 Gewichts-% Fe, 42 Gewichts-% MnO u. 8 Gewichts-% C (Graphit) bei 1000° 90% red. Mn feststellen. In anderen Gemischen gleicher Zus. wird ein Sauerstoffabbau zwischen 800 u. 900° prakt. merlich. Auch in Ggw. von Fe ist die Red. des MnO mit einer Verdampfung des gebildeten Mn verbunden. An Hand eines entsprechenden Diagrammes wird jedoch gezeigt, daß die Verdampfung zwar beträchtlich ist, aber im Gegensatz zu den Verss. ohne Fe niemals 100% erreicht. Vff. nehmen an, daß sich das entstandene Mn erst in Fe löst u. daß dann das vom Fe aufgenommene Mn erst bei längerer Glühdauer flüchtig wird. (Z. anorg. allg. Chem. **233**. 424—28. 27/8. 1937. Berlin, Techn. Hochschule, Eisenhüttenmänn. Inst.) Erna Hoffmann.

W. Hieber, *Über Metallcarbonyle.* Zusammenfassender Bericht über die Bldg. der Metallcarbonyle u. Metallcarbonylwasserstoffe durch Substitutionsrkk. bzw. durch

chem. Umsetzungen auf trockenem Wege oder in fl. Phase. Die Darst. in der Technik u. im Laboratorium. Es werden ferner die wesentlichsten Eigg. dieser Verbb. u. ihre Struktur beschrieben. Die Umsetzung der Metallcarbonylwasserstoffe mit komplexen Schwermetallkationen u. die Disproportionierung der Rk.-Prodd. zu den freien Carbonylen, die Bldg. von Nitrosocarbonylen u. ihre Eigg. werden anschließend zusammenfassend referiert. (Z. Elektrochem. angew. physik. Chem. **43**. 390—97. Juni 1937. München, Techn. Hochschule, Anorg.-chem. Inst.) Erna Hoffmann.

W. Hieber und **P. Spacu**, *Über Metallcarbonyle.* XXVI. *Einwirkung organischer Schwefelverbindungen auf die Carbonyle von Eisen und Kobalt.* (XXV. vgl. C. **1937**. II. 544.) Die Tetracarbonyle von Fe u. Co, die sich allg. durch bes. große Rk.-Fähigkeit auszeichnen (vgl. Hieber u. Becker, C. **1930**. II. 892 u. Hieber, Mühlbaur u. Ehmann, C. **1932**. II. 1150) geben mit Mercaptanen in glatter Rk. die sehr gut krystallisierenden Mercaptomethylcarbonyle. — 1. $Fe(CO)_3 \cdot SC_6H_5$. Darst.: Läßt man in der Kälte in O_2-freier N_2-Atmosphäre Thiophenol auf Eisentetracarbonyl einwirken, so setzt die Rk. alsbald unter Gasentw. ein, die anfangs grüne Lsg. wird orangerot u. das Carbonyl geht in Lösung. Die nach dem Erkalten ausgeschiedenen Krystalle werden zur Reinigung aus Lg. umkrystallisiert u. getrocknet. — Eigg.: F. 140°, schm. ohne Zersetzung. Prächtige, millimeterlange, leuchtend carminrote Nädelchen, gut lösl. in sämtlichen organ. Lösungsmitteln, an Luft beständig. Selbst mit NO tritt in festem Zustand oder in Bzl.-Lsg. keine Rk. ein. Wird von Alkalilaugen, verd. Mineralsäuren, kochender, konz. H_2SO_4 u. alkal. Perhydrollsg. nicht angegriffen. Spezif. Widerstand von 0,0316 g Phenylmercapto-Eisentricarbonyl, gelöst in 24,25 ccm reinstem Aceton, bei 20°: $127,6 \cdot 10^{-8}$ Ohm, $\mu = 0,25$. HCl-Gas zers. die Verb. bei 100° vollständig. — Mit Jod (3—4-fache atomare Menge in Pyridin gelöst) entsteht unter CO-Entw. die aus fast schwarzen Nadeln mit starkem metall. Oberflächenglanz bestehende Verb. $Fe(J_3)SC_6H_5(C_5H_5N)_2$. — 2. *Äthylmercapto-Eisentricarbonyl*, $[(OC)_3Fe \cdot SC_2H_5]_2$: Die Verb. entsteht analog zu 1. Im Gegensatz zu der Thiophenolverb. ist die Verb. mit aliphat. Mercaptan dimer. Vgl. Reihlen, Gruhl u. v. Hessling (C. **1929**. II. 2172). Spezif. Widerstand von 0,0361 g Substanz in 24,85 ccm reinstem Aceton bei 20°: $175,6 \cdot 10^{-8}$ Ohm, entsprechen 276 725 ccm/Mol, $\mu = 0,49$. — 3. *Phenylmercapto-Kobalttricarbonyl*, $Co(CO)_3 \cdot SC_6H_5$: Darst. wie die entsprechende Fe-Verb. aus Co-Tetracarbonyl u. Thiophenol. Vers.-Temp. jedoch nur 0°. Die nach 25—30 Stdn. abgesaugten, aus Petroläther umkrystallisierten, kleinen, dunkelbraunschwarzen $Co(CO)_3 \cdot SC_6H_5$-Krystalle sind in sämtlichen organ. Lösungsmitteln leicht lösl., in festem Zustand an Luft beständig; in Lsg. langsam Zersetzung. Mit konz. Mineralsäuren Zersetzung. Weitere Eigg. wie die entsprechende Fe-Verbindung. — Spezif. Widerstand von 0,0315 g Substanz in 25 ccm Aceton bei 20°: $130 \cdot 10^{-8}$ Ohm entsprechen 200 000 ccm/Mol, $\mu = 0,26$). — 4. *Äthylmercaptokobalttricarbonyl*, $[(CO)_3Co \cdot SC_2H_5]_2$: Darst. analog 3. Eigg. wie Verb. 3. Dimer; spezif. Widerstand von 0,0376 g Substanz in 24,75 ccm Aceton bei 20°: $87,6 \cdot 10^{-8}$ Ohm, entsprechen 268 660 ccm/Mol, $\mu = 0,24$. — Substitutionsverbb. der Mercaptocarbonyle mit o-Phenanthrolin. 5. Das durch „koordinative Kovalenz" gebundene Co kann, wie bei den entsprechenden Nitrosocarbonylen, auch bei den Mercaptocarbonylen durch andere Neutralteile, wie z. B. o-Phenanthrolin, ersetzt werden. Hier besteht aber zwischen den Fe-Mercaptocarbonylen u. den entsprechenden Co-Verbb. ein charakterist. Unterschied. Während die Fe-Mercaptocarbonyle in Benzollsg. (teilweise mit Zusatz von Pyridin) mit o-Phenanthrolin gut krystallisierte Salze ergeben, die nur noch 1 Mol CO/Metallatom enthalten u. der Vff. die nebenst. Formel zuordnen, wobei R entweder der Phenyl- oder der Äthylrest ist, ergeben entsprechende Umsetzungsrkk. der Co-Mercaptocarbonyle immer die Dicarbonylverbb.: $(OC)_2Co(N_2C_{12}H_8) \cdot SC_2H_5$. — 6. Darst. der *o-Phenanthrolinsubstitutionsprodd.*: zu $Fe(CO)_3 \cdot SC_6H_5$, in Bzl. gelöst, wird Pyridin gegeben, dann nach Beendigung der sofort sichtbaren CO-Entw. mit einer Lsg. von o-Phenanthrolin in CH_3OH versetzt. Der abgesaugte, mit Petroläther gewaschene Nd. besteht aus mkr. feinen, roten, an der Luft recht beständigen Krystallen. Die entsprechende Äthylverb. entsteht auf analogem Wege, jedoch empfiehlt sich Weglassen des Pyridinzusatzes. — Die Co-Äthylmercaptoverb. mit o-Phenanthrolin entsteht ebenfalls aus Methanollsg. unter Zusatz von 1 Tropfen Pyridin auf ähnlichem Wege wie die Fe-Verbindungen. Aus CH_3OH umkrystallisiert, bildet sie braunrote Krystalle mit metall. Reflex. (Z. anorg.



allg. Chem. **233**. 353—64. 27/8. 1937. München, Techn. Hochschule, Anorg.-chem. Labor.) ERNA HOFFMANN.

Hans Wolfgang Kohlschütter, Anorganische Chemie. Leipzig: Quelle & Meyer. 1937. (VII, 176 S.) kl. 8°. Lw. M. 3.—.

Jacques Lefol, Sur l'hydratation des aluminates, des sels doubles du silicate et du sulfate de calcium. Sens: Société Générale d'Imprimerie et d'Édition. (98 S.)

C. Mineralogische und geologische Chemie.

Jacques de Lapparent, *Zur Streitfrage des Attapulgits.* Vf. verteidigt seinen Vorschlag, den Ton von Attapulgus als neues Mineral Attapulgit anzusehen, gegen die Meinung von KERR (C. **1937**. II. 2144). Der Attapulgit u. ähnliche andere Tone sind durch eine Linie auf DEBYE-Aufnahmen gekennzeichnet, die einem Gitterabstand von 10 Å entspricht. Durch gleichzeitiges Auftreten einer Linie bei 3,25—3,30 Å sind die Attapulgite als phyllit. Mineralien mit 10 Å Schichtabstand charakterisiert, die zum Strukturtyp der Glimmer gehören. Die Montmorillonite dagegen sind bei gleichem Trocknungsgrad phyllit. Mineralien mit 14 Å Schichtabstand. Erst bei etwa 300° bekommen auch die Montmorillonite einen Schichtabstand von 10 Å. Durch die Temp.-Entwässerungskurve u. die Erhitzungskurven unterscheiden sich die Attapulgite ebenfalls eindeutig von den Montmorilloniten u. während dem Attapulgit die Strukturformel $(OH)_2 \cdot (KNa)_{0,1} \cdot Mg_{0,9}Al_{0,7}H_2 \cdot Si_3H_4O_{10}$ u. ähnlich „10 Å-Mineralien" die Formel $(OH)_2K_x(Mg_3Al_2) \cdot Si_3H_{4-x}O_{10}$ (mit x meist etwa 1) zukommt, kommt den Montmorilloniten (14 Å) die Formel $(OH)_8Al_2SiMg \cdot Si_4O_{10}$ mit Si in der Brucitlage zu, wobei das Si von OH-Ionen umgeben ist, was ihre Instabilität bei 300° bedingt. (Z. Kristallogr., Kristallgeometr., Kristallphysik, Kristallchem. [Abt. A d. Z. Kristallogr., Mineral., Petrogr.] **97**. 237—39. Aug. 1937. Straßburg.) THILO.

N. Parravano und **V. Caglioti**, *Untersuchungen über die Puzzolane.* (Ric. sci. Progr. tecn. Econ. naz. [2] **8. I.** 271—89. 30/4. 1937. — C. **1937**. II. 1536.) R. K. MÜ.

W. A. Tarr, *Die Entstehung der abgesunkenen (sink-hole) Lagerstätten von Markasit in Central Missouri.* Die Lagerstätten haben meist runde bis ellipt. Form u. enthalten unter einer Hämatitschicht wechselnder Stärke einen Markasiterzkörper. (Amer. Mineralogist **22**. 830—41. Juli 1937.) ENSZLIN.

J. W. Gruner und **G. A. Thiel**, *Das Vorkommen von feinkörnigem, authigenem Feldspat in Schiefertonen und Schlamm.* (Amer. Mineralogist **22**. 842—46. Juli 1937.) ENSZLIN.

Mircea Paucă, *Beitrag zur Kenntnis der Sedimentationsbedingungen des Flysch.* (Bull. Sect. sci. Acad. roum. **18**. 12—20. 1936. [Orig.: franz.]) ENSZLIN.

F. Krauß, *Der Schlick.* (Vgl. C. **1934**. I. 2224, 3523.) Überblick über die Verwendungsmöglichkeiten für Seeschlick: Landgewinnung, medizin. Schlickbäder, Düngemittel, absorbierende, adsorbierende u. reduzierende Wrkg., Preßmassen, Al-Gewinnung aus Schlick statt aus Bauxit. Die Trocknung von Schlick an der Luft gelingt ohne Schwierigkeiten. (Umschau Wiss. Techn. **41**. 618—19. 4/7. 1937.) R. K. MÜLLER.

—, *Canadisches Radium.* Beschreibung der Ra-Lagerstätten u. ihrer Ausbeutung am Großen Bärensee, aus denen jetzt pro Monat 2 g Ra gewonnen werden, so daß der Preis für 1 g Ra von 12 000 auf 5000 Pfund gesunken ist. (Radiography **3**. 133—36. Sept. 1937.) THILO.

Giuseppe Bragagnolo und **B. Brunetta**, *Die Mineralwässer Venetiens (geologische Bemerkungen und Beschreibung der angewandten Methoden).* (Vgl. C. **1937**. I. 2229. II. 363.) Vff. geben einen Überblick über die geolog. Verhältnisse Venetiens, Analysen des Grundgesteins u. eine Zusammenstellung der bei der Analyse der Wässer, der physikal.-chem. Unters. u. der Best. der Radioaktivität u. der gelösten Gase angewandten Methoden. Die bei der Unters. verschied. Wässer erhaltenen Ergebnisse werden in zahlreichen Tabellen dargestellt. (Ann. Chim. applicata **27**. 337—58. Juli 1937. Ferrara, Univ., Inst. f. allg. Chemie.) R. K. MÜLLER.

D. Organische Chemie.

D_1. Allgemeine und theoretische organische Chemie.

David T. Gibson, *Die Beweglichkeit von Gruppen, welche ein Schwefelatom enthalten.* Teil IV. (III. vgl. C. **1934**. II. 1765.) Die von BROOKER u. SMILES (J. chem. Soc. [London] **1926**, 1723) entdeckte Rk. der Einführung von Thioalkyl- bzw. Thioaryl-

gruppen in Verbb. mit einer reaktionsfähigen Methylengruppe mittels *Thiolsulfonsäureestern* nach:

$$\begin{matrix} X\cdot CO \\ Y\cdot CO \end{matrix}\!\!>\!CH_2 + \begin{matrix} S\cdot SO_2R \\ | \\ A \end{matrix} \xrightarrow{\text{Alkali}} \begin{matrix} X\cdot CO \\ Y\cdot CO \end{matrix}\!\!>\!CH\cdot SA + R\cdot SO_2Na$$

wurde polarimetr. untersucht ($A\cdot S\cdot SO_2R$ = *d-Campherthiosulfonsäureester*). Diese Umsetzung kann gewissermaßen als die Rk. des AS-Kations mit dem Methylenanion betrachtet werden; sie wird begünstigt durch steigende Alkalinität, durch Eintritt einer stark negativen Gruppe A u. durch Verwendung eines Thiolsulfonsäureesters, welcher zur Bldg. einer verhältnismäßig starken Sulfinsäure Veranlassung gibt. — Der Einfl. der Gruppen X u. Y ist verhältnismäßig kompliziert; sie lassen sich in bezug auf die Rk.-Geschwindigkeit in solche, die enolisieren u. solche, die zu einer Enolisierung unfähig sind, trennen. — Bei der Umsetzung von 1 Mol Ketomethylenverb. mit 2 Mol. *d-Campherthiolsulfonsäuremethylester* zeigt sich in den meisten Fällen ein Stillstand der Rk. bei 40—70%ig. Umsetzung, was für Monosubstitution spricht. Allerdings scheint folgende Nebenrk. gleichfalls stattzufinden:

$$R\cdot SO_2\cdot SR + R\cdot S\cdot CHXY \xrightarrow{H_2O} R\cdot SO_2\cdot OH + CH_2XY + R\cdot S\cdot S\cdot R$$

Die Acidität der Methylengruppe spielt insofern eine Rolle, als das Anion > CH′ einer sehr starken Säure einen schlechten „Donor" darstellt, dagegen bei zu schwach ausgesprochener Säureeig. es nicht zur Bldg. von H^+ kommt. Weitere Einzelheiten im Original. (J. chem. Soc. [London] **1937**. 1509—12. Sept. Glasgow, Univ.) Bersin.

Nils Hellström, *Das Reaktionsvermögen der Mercaptidogruppe.* IV. (III. vgl. C. **1935**. I. 880.) Glycerin-α-monochlorhydrin reagiert bei Zimmertemp. mit sek. Thioglykolat, nicht dagegen mit prim. Thioglykolat u. freier Thioglykolsäure. Glycid reagiert quantitativ auch mit dem prim. Salz, dagegen nicht mit der freien Säure. Die Rk.-Prodd. sind saure, viscose Fll. u. nicht einheitlich. Sie werden in guter Ausbeute als Cu-Salze $C_{10}H_{18}O_8S_2Cu$ isoliert. Die mit Glycid u. Glycerinmonochlorhydrin erhaltenen Prodd. erwiesen sich als identisch. Um festzustellen, ob dem Rk.-Prod. α- oder β-Sulfidstruktur zukommt, wurde die α-Verb. auf folgendem Wege dargestellt:

$$CH_2(OH)\cdot CH(OH)\cdot CH_2Cl \xrightarrow{CH_2SO_4} \begin{matrix} CH_2 & \text{———} & CH\cdot CH_2Cl \\ | & & | \\ O & \text{—}CH_2\text{—} & O \end{matrix} \xrightarrow{NaSCH_2COONa}$$

$$\begin{matrix} CH_2 & \text{———} & CH\cdot CH_2\cdot S\cdot CH_2COONa \\ | & & | \\ O & \text{—}CH_2\text{—} & O \end{matrix} \xrightarrow{H_2SO_4} CH_2O + CH_2(OH)\cdot CH(OH)\cdot CH_2\cdot S\cdot CH_2COOH$$

I wurde als Cu-Salz isoliert u. erwies sich nach Aussehen u. auf Grund der Pulverphotogramme als offenbar ident. mit dem aus Glycid bzw. Glycerinchlorhydrin mit Thioglykolat erhaltenen Produkt. — Epichlorhydrin reagiert nicht mit freier Thioglykolsäure, gibt aber mit prim. Thioglykolat II, u. mit sek. Thioglykolat (β-Oxytrimethylen)-disulfiddiessigsäure, die als Cu-Salz $C_7H_{10}O_5S_2Cu\cdot H_2O$ isoliert wurde.

Versuche. α-(β-Oxyäthyl)-sulfidessigsäure. Darst. aus 4,6 g Thioglykolsäure, 51 ccm 2-n. NaOH u. 4 g Glykolchlorhydrin bei Zimmertemp.; Cu-Salz, F. 171° (Zers.). — α-(β,γ-Dioxypropyl)-sulfidessigsäure (I), a) Darst. aus sek. Thioglykolat u. α-Monochlorhydrin; b) aus 4,6 g Thioglykolsäure, 50 ccm 2-n. NaOH u. 3,7 g Glycid; c) (vgl. die Formeln) 14,5 g α-Chlor-β,γ-methylendioxypropan in 50 ccm W. mit 14,5 g Methylensulfat auf 60° erwärmen, 43 ccm abdest., Destillat mit Ä. extrahieren. 0,05 Mol des so erhaltenen Methylenäthers (Kp. 146—147°, n_D^{20} = 1,4501, d^{20}_4 = 1,2512) mit 0,047 Mol sek. Thioglykolat in 40 ccm W. u. 25 ccm A. versetzen, umschütteln, 7 Stdn. auf W.-Bad erwärmen, 25 ccm abdest., mit 4,2 g konz. H_2SO_4 u. 5 ccm W. versetzen. Unter Durchleiten von CO_2 18 Stdn. auf W.-Bad erwärmen, dazwischen abdest. W. ersetzen. Mit 95 ccm n-NaOH neutralisierte Rk.-Lsg. mit $CuSO_4$ fällen. Cu-Salz, F. 180° (Zers.). — α-(γ-Chlor-β-oxypropyl)-sulfidessigsäure (II). Darst. durch kurzes Schütteln einer neutralen Lsg. von prim. Thioglykolat u. Epichlorhydrin; blaues Cu-Salz, F. 157—158° (Zers.). — (β-Oxytrimethylen)-disulfiddiessigsäure [oder (γ-Oxypropylen)-disulfiddiessigsäure?]. Darst. durch kurzes Schütteln von 0,1 Mol Thioglykolsäure, 0,15 bzw. 0,2 Mol NaOH u. 0,05 bzw. 0,1 Mol Epichlorhydrin; Cu-Salz, F. 149°. (Svensk kem. Tidskr. **49**. 201—07. Aug. 1937. Stockholm, Techn. Hochschule.) Beckmann.

A. I. Vogel, W. L. German und **G. H. Jeffery**, *Die Struktur der Glutaconsäure.* Die von Malachowski (C. **1929**. I. 2872) bestimmten Dissoziationskonstanten der

cis- u. trans-Glutaconsäure gestatten keine Entscheidung bzgl. der Struktur. Vff. bestimmen an Glutaconsäure, F. 138°, die thermodynam. Dissoziationskonstanten K_1 aus der Leitfähigkeit, K_1 u. K_2 durch potentiometr. Titration mit der Chinhydronelektrode; K_1: 1,70 × 10^{-4}, K_2: 8,38 × 10^{-6}. Aus dem Verhältnis $K_1 : K_2$ ergibt sich Strukturähnlichkeit mit Fumarsäure u. damit trans-Konfiguration. (Chem. and Ind. [London] **56**. 804. 4/9. 1937.) OSTERTAG.

D. Porret und **C. F. Goodeve**, *Das kontinuierliche Absorptionsspektrum von Methyljodid.* CH_3J wird über P_2O_5 getrocknet u. dann 3-mal fraktioniert dest., so daß sich ein konstanter Kp. ergibt; die Substanz ist auch im ultravioletten Licht stabil. Ihr Absorptionsspektr. wird nach einer photograph. Meth. mit verschied. opt. Systemen u. Schichtdicken im Frequenzbereiche von 27000—50000 cm^{-1} bei 19° ± 1° untersucht. Bei der Auftragung des Logarithmus der gefundenen mol. u. absol. Extinktionskoeff. gegen die Frequenz entsteht eine Kurve mit einem Maximum bei 38800 cm^{-1} u. einem Minimum bei 47400 cm^{-1}. Der kontinuierliche Charakter des Absorptionsspektr. deutet auf eine Dissoziation in ein CH_3-Radikal u. ein J-Atom hin. Die Ergebnisse werden mit denen anderer Autoren verglichen. Die Dissoziationsenergie läßt sich noch nicht mit Sicherheit angeben. (Trans. Faraday Soc. **33**. 690—93. Mai 1937 London, W. Ramsay-Labor of inorg. and phys. Chem.) ZEISE.

Ramart-Lucas und **M. Grunfeld**, *Spektrochemie stickstoffhaltiger Stoffe. Absorption und Struktur von Amiden und Iminoäthern.* (Vgl. C. **1936**. II. 3781.) Unters. der *Ultraviolettabsorptionsspektren* von *Benzamid, Äthoxybenzylidenimin, Diäthylbenzamid, Formanilid, Äthoxymethylenanilin, Benzylformanilid, o-, m-* u. *p-Äthoxymethylentoluidin*, sowie von *Äthoxymethylenorthoanisidin.* Die Ergebnisse lassen keine sicheren Schlüsse auf die Struktur der Arylamide, Amid- oder Oxyiminoform, zu. (Bull. Soc. chim. France [5] **4**. 478—81. März 1937.) E. MÜLLER.

Ramart-Lucas, **J. Hoch** und **M. Martynoff**, *Absorption und Valenzwinkeldeformation bei Phenylhydrazonen.* (Vgl. vorst. Ref.) Unters. der Absorptionsspektren der *Phenylhydrazone* folgender Verbb.: von *Acetaldehyd, Aceton, Diäthylketon, Benzaldehyd, Acetophenon, Isopropylphenylketon, Trimethylacetophenon, Benzyldimethylacetophenon* u. der *N-Methylphenylhydrazone* von: *Benzaldehyd, Acetophenon, Isopropylphenylketon, Trimethylacetophenon, Indanon, Dimethylindanon*, ferner der *Diphenylhydrazone* von: *Benzaldehyd, Acetophenon, Benzophenon*, sowie von *p-Methylaminoanil* u. *p-Dimethylaminoanil* u. *o-Phenylaminoanil* des *Acetophenons*, sowie von *Phenylazomethan.* Die Ergebnisse stehen mit den üblichen Strukturformeln dieser Verbb. in Übereinstimmung. Die spektralen Veränderungen sind beträchtlich, der Zahl u. Art der Radikale folgend, die unmittelbar an die funktionelle Gruppe gebunden sind. Diese Veränderungen werden durch Deformation der Valenzwinkel oder Elektronenumgruppierung der die funktionelle Gruppe bildenden Atome gedeutet.

Versuche. *Isopropylphenylketonphenylhydrazon*, $C_{16}H_{18}N_2$, Darst. aus dem Keton u. Phenylhydrazin bei 110°, F. 73°. — *Benzyldimethylacetophenonphenylhydrazon*, $C_{23}H_{24}N_2$. Durch mehrstd. Erwärmen des Ketons mit überschüssigem Hydrazin bei 120°. Aus Ä.-PAe., F. 94°. — *Isopropylphenylketonmethylphenylhydrazon*, $C_{17}H_{20}N_2$, aus den Komponenten bei 110°, $Kp._{20}$ 196—198°. — *Trimethylacetophenonmethylphenylhydrazon*, $C_{18}H_{22}N_2$. Darst. analog vorigem, $Kp._{20}$ 192—194°. — Der Vers. zur Darst. von Acetophenon-p-aminoanil aus Acetophenon u. p-Phenylendiamin ergab vermutlich *Di-(methylbenzyliden)-phenylendiamin-(1,4)*, $C_{22}H_{20}N_2$, F. 205°. — *Acetophenon-p-methylaminoanil*, $C_{15}H_{16}N_2$, aus dem Keton u. dem betreffenden Amin, F. 54 bis 55°. — *p-Dimethylaminoanil des Acetophenons*, $C_{16}H_{18}N_2$. Darst. aus Acetophenondiäthylacetal u. Dimethylparaphenylendiamin, F. 92°. — *o-Phenylaminoanil des Acetophenons*, $C_{20}H_{18}N_2$, analog vorigem, F. 103°. (Bull. Soc. chim. France [5] **4**. 481—99. März 1937.) E. MÜLLER.

K. W. F. Kohlrausch und **R. Skrabal**, *Studien zum Ramaneffekt.* LXXI. *Cyclopropancarbon- und Acrylsäure und Derivate.* (LXX. Mitt. vgl. C. **1937**. II. 3737.) In Fortsetzung der in der LXIV. Mitt. (vgl. C. **1937**. II. 2151) besprochenen Unterss. wurden die RAMAN-Spektren aufgenommen von der *Cyclopropancarbon-* u. der *Acrylsäure*, von deren *Methyl-, Äthyl-, n-Propyl-, Isopropyl-* u. *tert. Butylester*, sowie von den zugehörigen Säurechloriden, von den *tert.-Butylestern* der *Essig-* u. der *n-Buttersäure*, ferner von *n-Propyl-, Isopropyl-, tert.-Butylester* der *Isobuttersäure.* An dem umfangreichen Tatsachenmaterial wird die konstitutive Beeinflussung der C=O-Gruppe durch die Spannung eines benachbarten Ringes aufgezeigt. Mit zunehmender Ringspannung (vom Sechser- bis zum Zweierring) nimmt die Frequenz der konjugierten CO-Gruppe ab.

Dieser Abnahme der CO-Frequenz mit zunehmender Ringspannung werden auch andere Mol.-Eigg., wie Winkelverengung, Inkremente des Parachors u. der Mol.-Refr., UV-Absorption usw. gegenübergestellt. Es wird ferner am Spektr. des Äthylens u. einer ganzen Reihe von Äthylenderivv. (ebenso am Spektr. des Cyclopropans u. deren Derivv.) gezeigt, daß der Begriff des Radikalspektr. sinnvoll ist. In einem weiteren Teil der Arbeit werden die Spektren in ihrem Zusammenhang mit der Ringspannung diskutiert. Es ergibt sich u. a., daß mit zunehmender Ringspannung die Federkraft bei der CH-Bindung zunimmt, bei der C—C-Bindung dagegen gegen kleinere Werte verschoben wird. Im letzten Teil der Arbeit werden die Chengschen Angaben (C. **1934**. I. 3440) über die Spektren der Esterketten vervollständigt. (Mh. Chem. **70**. 377—97. Aug. 1937. Graz, Techn. Hochsch., Phys. Inst.) Fehér.

A. W. Reitz und **R. Skrabal**, *Studien zum Ramaneffekt.* LXXII. *Stickstoffkörper 4: Nitrile.* (LXXI. Mitt. vgl. vorst. Ref.) Vff. haben die Raman-Spektren großenteils neu aufgenommen von *Aceto-*, *Propio-*, *Isobutyro-*, *n-Valero-*, *Isovalero-* u. *Acrylnitril*, ferner von *Cyclopropyl-*, *Cyclobutyl-*, *Cyclopentylcyanid.* Bzgl. des Acetonitrils wird mit Filterverss. nachgewiesen, daß die von mehreren Autoren angegebene Raman-Linie 1230 cm^{-1} auf falsche Zuordnung zurückzuführen ist, u. daß im Frequenzgebiet der Dreifachbindung statt einer 3 Frequenzen vorhanden sind, von denen die tiefste (2194) etwas unsicher ist, die höchste (2287) aber an allen Platten mit aller Deutlichkeit auftritt. Die Herkunft dieser Linien, bes. der letzteren, ist noch nicht geklärt. Im Gegensatz zum Acetonitril weisen alle Alkylcyanide nur eine CN-Frequenz auf, welche bei allen mit offener Kette recht konstant ist. Bei den Ringcyaniden (R-CN, wobei R ein Zweier-, Dreier-, Vierer-, Fünfer- oder Sechserring ist) zeigt die Cyanfrequenz infolge des konstitutiven Einfl. der Ringspannung einen schon bei der Carbonylfrequenz gefundenen systemat. Gang. (Vgl. LXXI. Mitt., vorst. Ref.) Für alle Cyanide mit Ausnahme des Methylcyanids ist noch eine Linie bei etwa 200 cm^{-1} charakteristisch. Vff. schreiben diese Frequenz einer senkrecht zur Mol.-Ebene ausgeführten sogenannten „γ"-Schwingung der Kette zu. (Mh. Chem. **70**. 398—404. Aug. 1937. Graz, Techn. Hochsch., Phys. Inst.) Fehér.

R. Skrabal, *Studien zum Ramaneffekt.* LXXIII. *Einige Derivate des Drei- und Vierringes.* (LXXII. Mitt. vgl. vorst. Ref.) Es werden die Raman-Spektren mitgeteilt von *Cyclopropan-* u. *Cyclobutan-1,1-dicarbonsäurediäthylester*, von *Cyclopropyl-* u. *Cyclobutylcarbaminsäuremethylester*, von *Cyclobutylamin* u. *N-Dimethylcyclobutylamin*, sowie schließlich von dem Rk.-Prod., das beim Diazotieren des *Cyclobutylamins* erhalten wird. Das Spektr. des letzteren zeigt sowohl die charakterist. Linien des Cyclopropanringes als auch die des Cyclobutans. Die bisher vorhandene Unklarheit über den Verlauf der Diazotierung des Cyclobutylamins wird beseitigt. In der Rk.-Mischung entstehen Cyclopropylcarbinol u. Cyclobutanol nebeneinander im Mengenverhältnis 1 : 1. Die früher (vgl. LXXI. Mitt., vorst. Ref.) festgestellte konstitutive Beeinflussung der CO-Frequenz durch die Ringspannung benachbarter Dreier- u. Viererringe wird bei den untersuchten Verbb. ebenfalls gefunden. (Mh. Chem. **70**. 420—24. Aug. 1937. Graz, Techn. Hochsch., physikal. Inst.) Fehér.

R. S. Krishnan, *Kritische Opalescenz von Flüssigkeitsgemischen.* In Fl.-Gemischen wird in der Nähe des krit. Punktes der vollständigen Mischbarkeit eine anomale Depolarisation des horizontal gestreuten Lichtes beobachtet, wenn der elektr. Vektor des einfallenden planpolarisierten Lichtes horizontal schwingt. Diese Anomalität wird vom Vf. nach früheren (C. **1936**. I. 4890) Verss. u. Überlegungen durch eine Gruppenbldg. (Clusterbldg.) der Moll., dagegen von Rousset (C. **1936**. II. 452) durch eine Sekundärstreuung zu deuten versucht. Vf. gibt nun eine krit. Darst. der Theorie von Rousset u. zeigt, daß gewisse Folgerungen dieser Theorie mit früheren Beobachtungen des Vf. (Messungen der relativen Intensität der Primärstreuung in Phenol-W.- u. Phenol-n. Hexangemischen bei verschiedenen Werten der Temp. u. des entsprechenden Depolarisationsfaktors) im Widerspruch stehen, aber mit der Theorie des Vf. im Einklang sind. Die Sekundärstreuung hat hiernach in der Nähe jener krit. Temp. keinen oder nur einen geringen Einfl. auf den Depolarisationsfaktor, ausgenommen vielleicht in sehr kleinem Abstande ($\Delta T < 0{,}1^0$). Dieser u. 2 andere Depolarisationsfaktoren werden dann für 3 bin. Gemische (Phenol-n. Hexan, Phenol-Heptan, Anilin-n. Heptan) u. für ein tern. Gemisch (Bzl.-Essigsäure-W.) gemessen, wobei die maximalen Temp.-Grenzen 36 u. 85° betragen. Auch diese Messungen werden als Bestätigung der Theorie des Vf. gedeutet; die Molekelgruppen existieren hiernach noch in beträchtlichem Abstande von der krit. Temperatur. Ferner wird die von Gans (C. **1937**. I. 2922) angegebene Theorie

an Hand der experimentellen Befunde erörtert, ebenso die Bedeutung der Ergebnisse für die Erklärung der in der Nähe der krit. Mischungstemp. von anderen Autoren beobachteten Anomalien der Viscosität, elektr. Doppelbrechung u. anderer Erscheinungen. (Proc. Indian Acad. Sci. Sect. A **5**. 577—93. Juni 1937. Bangalore, Indian Inst. of Science, Dep. of Phys.) ZEISE.

Masaji Kubo, *Untersuchungen über die Dielektrizitätskonstanten von Gasen und Dämpfen.* V. (IV. vgl. C. **1936**. II. 4205.) Von dampfförmigem *Methylenglykoldimethyläther*, $H_3COCH_2OCH_3$ (Kp. 42,5—42,8°) wurde bei Drucken unter 350 mm Hg u. zwischen 34 u. 200° die DE. gemessen. Unter Einsetzen von 20,1 ccm (= 18,3 + 1,8) für die Verschiebungspolarisation ergeben sich daraus die Momente: 0,74 (34°), 0,81 (56°), 0,84 (79°), 0,92 (109°), 0,97 (134°) u. 1,13 (199°). Die Temp.-Abhängigkeit des Moments zeigt, daß die OCH_3-Gruppen auch bei 200° noch nicht voll rotieren können, sondern nur um die stabile Ruhelage Drehschwingungen ausführen. Aus den Momentdaten wird geschlossen, daß in der Ruhelage die beiden OCH_3-Gruppen zu beiden Seiten der durch das zentrale C-Atom u. die beiden O-Atome gegebenen Ebene liegen u. mit dieser einen Winkel von etwa 120° bilden. Für das Moment μ bei voller Drehbarkeit wird der Ausdruck abgeleitet: $\mu = \mu_0 \sqrt{2 \sin^2 \alpha + 2 (1 + \cos \alpha)^3}$, worin α = Winkel am O, μ_0 = Teilmoment C—O. Mit $\alpha = 110°$ u. $\mu_0 = 1{,}13$ (berechnet aus dem Moment von Dimethyläther) folgt $\mu = 1{,}73$. Schließlich wird noch für verschied. Mol.-Konfigurationen die Größe der zwischen den OCH_3-Gruppen wirkenden innermol. Kräfte abgeschätzt. (Sci. Pap. Inst. physic. chem. Res. **29**. 179—87. Juli 1936. [Orig.: engl.]) FUCHS.

Masaji Kubo, *Untersuchungen über die Dielektrizitätskonstanten von Gasen und Dämpfen.* VI. (V. vgl. vorst. Ref.) In Fortsetzung seiner früheren Arbeiten untersucht der Vf. Methylenglykoldiäthyläther (Äthylal), Äthylidendiäthyläther (Acetal) u. Diäthylcarbonat, die zwei akt. Achsen freier Drehbarkeit haben. Gemessen wurde die DE. im Dampfzustand bei Drucken von 53—290 mm u. bei Tempp. von 55—204° in Abhängigkeit von der Temp.; daraus wurde das Dipolmoment berechnet. Das Moment des Methylenglykoldiäthyläthers u. des Äthylidendiäthyläthers nimmt mit steigender Temp. zu. Bei niedriger Temp. ist seine Rotation behindert; es schwingt nur um die Lage des Minimums der potentiellen Energie, in welcher die beiden Äthylgruppen nicht in der O—C—O-Ebene liegen. Das Moment des Methylenglykoldiäthyläthers ist höher als das des Äthylidendiäthyläthers u. beide sind höher als das Moment des früher untersuchten Methylenglykoldimethyläthers. — Das Moment des Diäthylcarbonates ist unabhängig von der Temperatur. — Auf Grund der Ergebnisse werden die innermol. Kräfteverhältnisse diskutiert. (Sci. Pap. Inst. physic. chem. Res. **30**. 169—79. Nov. 1936. [Orig.: engl.]) A. BÜCHNER.

Masaji Kubo, *Untersuchungen über die Dielektrizitätskonstanten von Gasen und Dämpfen.* VII. (VI. vgl. vorst. Ref.) Von dampfförmigem *1,4-Dioxan* (getrocknet über Na, Kp. 100,8—101,1°) wurden bei 55,5° (Druck $p < 95$ mm Hg), 79° ($p < 140$), 139° ($p < 160$) u. 206° ($p < 215$) die DEE. gemessen u. daraus unter Verwendung der idealen Gasgleichung die Mol.-Polarisation P berechnet zu 26,39 bzw. 26,20 bzw. 25,91 bzw. 25,95 ccm. Unter der Annahme, daß die Atompolarisation 10% der auf unendlich lange Wellen extrapolierten Elektronenpolarisation ist, ergeben sich daraus die Dipolmomente zu 0,43 bzw. 0,43 bzw. 0,45 bzw. 0,49. Hieraus, sowie aus der Temp.-Abhängigkeit von P schließt Vf., daß Dioxan nicht dipollos ist (dieser Befund kann nicht, wie Vf. zeigt, durch die Unsicherheit in der Atompolarisation oder durch eventuelle Verunreinigungen verursacht sein). Vf. schließt hieraus, daß das Mol. hauptsächlich in der unpolaren Transform (Sesselform) vorliegt, zum Teil (< 5%, berechnet durch Vektoraddition der Teilmomente) aber auch in der polaren Cisform (Wannenform). Diese Ergebnisse stehen nicht im Widerspruch zu den Elektronenbeugungsmessungen von SUTTON u. BROCKWAY (vgl. C. **1935**. II. 1826) u. den RAMAN-Messungen von KOHLRAUSCH u. STOCKMAIR (vgl. C. **1937**. I. 569) u. von VENKATESWARAN (vgl. C. **1936**. I. 3495). (Sci. Pap. Inst. physic. chem. Res. **30**. 238—43. Dez. 1936. [Orig.: engl.]) FUCHS.

Masaji Kubo, *Untersuchungen über die Dielektrizitätskonstanten von Gasen und Dämpfen.* VIII. *Die Dipolmomente von einigen organischen Verbindungen mit Doppelbindung.* (VII. vgl. vorst. Ref.) Aus der Messung der Temp.-Abhängigkeit der DE. zwischen 35 u. 207° von gasförmigem *Allylchlorid* (I, Meßdrucke $p < 300$ mm Hg) u. *Cyclohexen* (II, $p < 200$ mm) wurden die Dipolmomente zu 1,88 bzw. 0,61 (oberer

Grenzwert, aber bestimmt > 0) bestimmt. Unter Zugrundelegung der Transform für I (nach den Ergebnissen bekannter Messungen des Depolarisationsgrades, des RAMAN-Effektes u. des KERR-Effektes) wird aus dem Momentwert geschlossen, daß die $C=CH_2$-Gruppe negativen Momentcharakter besitzt. Kp. von I 45,2—45,5°, von II 84,0—84,1°. (Sci. Pap. Inst. physic. chem. Res. **32**. 26—32. Juni 1937. [Orig.: engl.]) FUCHS.

C. C. Furnas und **W. B. Leighton**, *Äthylalkohol-Äthylessigester und Essigsäure-Äthylessigestersysteme.* Die Dampfdruckkurve vom Syst. A.-Äthylessigester wurde mit Hilfe des OTHMER-App. bestimmt. Das azeotrop. Gemisch enthält 46,2% Alkohol. Bei kleineren Alkoholgehh. der fl. Phase ist der Alkohol im Dampf angereichert. Der benutzte Äthylalkohol hatte einen Kp. von 78,32° u. der Essigester einen Kp. von 77,15°, die Bestimmungen wurden bei 760 mm Druck ausgeführt. — Von Äthylessigester u. Essigsäure wurde eine Dampfdruckkurve aufgestellt, die Essigsäure hatte einen Kp. von 118,2°. Die Zuss. der benutzten Stoffe im Gleichgewichtszustand wurden durch D.-Messungen mit Pyknometern bestimmt. (Ind. Engng. Chem. **29**. 709—10. Juni 1937.) I. SCHÜTZA.

Frederick H. Getman, *Gefrierpunkte des Systems p-Dioxan-tert.-Butanol.* Die Gefrierpunkte einer Serie von Mischungen, die sich von reinem p-Dioxan bis zu reinem tert.-Butanol erstreckt, sind nach der BECKMANN-Meth. bestimmt worden. Die graph. Darst. zeigt ein wohlbegrenztes Eutektikum. Das Experiment bestimmt den eutekt. Punkt bei —9,1°, die graph. Darst. bei —9,15°. Es steht fest, daß beim Syst. p-Dioxan-tert.-Butanol keine Mischkrystallbldg., sondern ein reines Eutektikum vorliegt. (Recueil Trav. chim. Pays-Bas **56**. 927—30. 15/10. 1937. Stamford.) I. SCHÜTZA.

L. Maess und **L. v. Müffling**, *Über die Dampfdrucke einiger Kohlenwasserstoffe und Ketone.* Es werden die Dampfdrucke der unten aufgeführten Verbb. von 0° (zum Teil auch tiefer) bis zum Kp. bestimmt. Als Kriterium für die Reinheit wird der Brechungsexponent angesehen. Die Ablesegenauigkeit des Druckes beträgt 0,2 mm Hg, was bei den niedrigsten Drucken einen Fehler von 5—6% ausmachen kann. Als Mittelwert der TROUTONschen Konstanten wird 22,3 ± 0,7 gefunden, hiermit lassen sich die Dampfdrucke ähnlicher im Bereich zwischen 60 u. 120° sd. Verbb. näherungsweise berechnen. Für den Dampfdruck gilt: $\log p = A - B/T$. Es folgen die gemessenen Verbb., dahinter die Konstanten A, B u. die mittlere Verdampfungswärme in cal/Mol: *2,5-Dimethylhexan* 7,812; 1 887,1; 8 630. *α-Hexylen* 7,527; 1 578,4; 7 218. *2- + 3-Hexen* 7,631; 1 618,2; 7 400. *3-Hepten* 7,859; 1 835,5; 8 394. *3-Äthylpenten-(2)* 7,890; 1 849,4; 8 457. *2-Methylhexen-(1)* 8,041; 1 880,4; 8 599. *1,4-Dimethylcyclohexan* 7,618; 1 865,5; 8 531. *1-Methylcyclohexen-(3)* 7,789; 1 845,8; 8 441. *Cyclopenten* 7,629; 1 508,1; 6 897. *Äthylbenzol* 7,121; 1 839,0; 8 410. *Isopropylbenzol* 7,696; 2 048,3; 9 367. *Diäthylketon* 8,042; 1 936,3; 8 855. *Pinakolin* 7,799; 1 867,3; 8 539. *Diisopropylketon* 7,728; 1 925,1; 8 803. (Angew. Chem. **50**. 759—60. 18/9. 1937. Hannover.) H. SCHÜTZA.

A. Guyer, **H. Schütze** und **M. Weidenmann**, *Über einige thermische Eigenschaften des Vinylbromids.* Von Vinylbromid wurde die Dampfdruckkurve im Temp.-Bereich von —80 bis +50° bestimmt. Das spezif. Gewicht von fl. Vinylbromid beträgt bei —40° 1,6507 u. bei +30° 1,4920, die dazwischenliegenden Werte liegen prakt. auf einer Geraden. Der mittlere Ausdehnungskoeff. α beträgt zwischen —40 u. +30° 0,00152. Für das dampfförmige Vinylbromid wurden die gegenseitigen Beziehungen von Druck, Vol. u. Temp. zwischen 20 u. 50° bestimmt. Ein Vgl. der experimentell ermittelten Werte u. der nach VAN DER WAALS u. nach BERTHELOT berechneten Werte ergibt, daß die rechner. ermittelten Werte bei höheren Tempp. zu hohe Werte zeigen. Mit Hilfe der CLAUSIUS CLAPEYRONschen Formel wurden die Verdampfungswärmen des Vinylbromids im Temp.-Bereich von —40 bis +50° berechnet. Der Vgl. mit Werten, die nach der BERTHELOTschen u. VAN DER WAALSschen Gleichung u. aus Näherungsformeln von WATSON u. HILDEBRAND berechnet sind, gibt verhältnismäßig gute Übereinstimmung. (Helv. chim. Acta **20**. 936—49. 1/10. 1937. Zürich.) I. SCHÜTZA.

A. Frank und **K. Clusius**, *Zur Entropie des Methans.* Leichtes CH_4 besitzt einen Umwandlungspunkt bei 20,4° K, während bei CD_4 zwei Umwandlungspunkte bei 22 u. 26,3° K gefunden worden sind. Zur Entscheidung, ob unterhalb 10° noch ein Umwandlungspunkt bei CH_4 liegt, wird die Entropie therm. u. statist. bestimmt. $S_{therm.}$ wird für den idealen Gaszustand bei 111,5° K zu 36,53 ± 0,1 Clausius/Mol bestimmt, $S_{stat.}$ zu $36{,}61_6$. Desgleichen wird die chem. Konstante j_k zu $-1{,}91_0$, die Dampfdruckkonstante j_p zu $-1{,}94_1$ bestimmt, in beiden Fällen also gute Übereinstimmung, die

Unregelmäßigkeiten im Verlauf der Molwärme des CH_4 unterhalb 10° nicht erwarten lassen. Zur Erklärung des Befundes werden verschied., die Kernspinmultiplizität u. die Rotationseigg. betreffende Möglichkeiten erörtert. (Z. physik. Chem. Abt. B **36**. 291—300. Juli 1937. München.) H. Schütza.

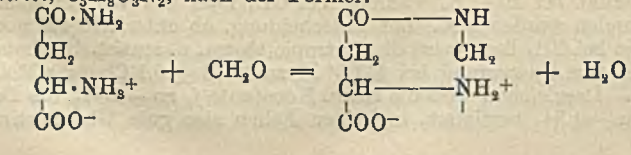
S. Rogovin und **M. Schlachover**, *Die Untersuchung der Strukturviscosität und der Eigenschaften von Celluloseesterlösungen.* II. *Einfluß des Aschegehaltes der Nitrocellulose auf die Viscosität der konzentrierten Kollodiumlösungen.* (I. vgl. C. **1935**. II. 2940.) (Kolloid-Z. **78**. 224—30. Febr. 1937. Moskau. — C. **1937**. II. 2669.) F. Erbe.

D_2. Präparative organische Chemie. Naturstoffe.

B. C. Kar, *Die oxydative Desaminierung der Aminosäuren.* Vf. untersucht den Einfl. von *Phenol, o-, m-, p-Kresol, Brenzcatechin, Resorcin, Hydrochinon, Pyrogallol, Guajacol, Carvacrol, Thymol, Phloroglucin, α- u. β-Naphthol, Thioglykolsäure, Tyrosin* u. *Gallussäure* auf die sek. Oxydation der Aminosäuren *Glycin, Alanin, Leucin, Asparaginsäure, Glutaminsäure* u. *Tyrosin* durch Wasserstoffsuperoxyd in Ggw. von Wolframsäuresolen, außerdem die Wrkg. von *o-* u. *p-Chinon, α-Naphthochinon, p-Xylochinon, Phenanthrachinon* u. *Acenaphthenchinon* in Abwesenheit von Katalysator u. H_2O_2. Das Rk.-Gemisch (Phenol-Aminosäure—Sol-H_2O_2) wurde bei Raumtemp. 24 Stdn. stehen gelassen; danach wurde die Menge des entwickelten NH_3 bestimmt. Die Ergebnisse, die in 4 Tabellen wiedergegeben sind, werden eingehend diskutiert. (J. Indian chem. Soc. **14**. 381—87. Juni 1937. Dacca, Univ.) Caro.

Takeo Ito, *Über die Oberflächenaktivität und die Adsorbierbarkeit von Aminosäuren.* VIII. Mitt. Im Verlauf früherer Unterss. (VII. Mitt. vgl. C. **1937**. I. 62) wurde festgestellt, daß α-Aminomonocarbonsäuren wie *Valin, Norvalin, Leucin, Isoleucin* u. a. m. oberflächenakt. u. an Kohle adsorbierbar sind. Zum Vgl. hiermit wurden ähnliche Verss. mit Salzen von Fettsäuren u. Aminen angestellt. Es wurde zunächst die relative Oberflächenspannung in 0,05-mol. Lsgg. in Abhängigkeit vom p_H geprüft. Entsprechend der Regel von Traube erniedrigen die Na-Salze von *n-Butter-, Isovalerian* u. *n-Capronsäure* die Oberflächenspannung von W.; im p_H-Bereich 8—13 bleiben die Werte für sich konstant. Diese Wrkg. kommt den Fettsäureionen bzw. den nicht dissoziierten Salzen zu. In gleicher Weise sind Amylamin u. Isohexylamin als Ionen oberflächenaktiv. Die Ergebnisse der Verss. über Kohleabsorption der gleichen Substanzen in Abhängigkeit vom p_H sind in Kurven zusammengestellt; die Fettsäureionen sind nur sehr schwach adsorbierbar, im Gegensatz zu den genannten Aminen. Auf Beziehungen zu verzweigten u. geraden Kohlenstoffketten wird hingewiesen. Das Norleucinkation wird durch Kohle annähernd im gleichen Maße adsorbiert, wie das n-Amylaminion, während andererseits Norleucinanion mit n-Capronsäureanion gleichmäßig schwächer als die ersteren adsorbierbar sind. (Bull. agric. chem. Soc. Japan **13**. 17—20. 1937. Seidenbau-Hochschule, Chem. Labor. [Nach dtsch. Ausz. ref.]) Heyns.

Milton Levy und **David E. Silberman**, *Die Reaktion von Amino- und Iminosäuren mit Formaldehyd.* Es wurden systemat. Unterss. über das Gleichgewicht zwischen Aminosäuren u. Formaldehyd ausgeführt, die zum Studium der Formoltitration verwendet wurden. Die Verss. bestehen hauptsächlich in der Best. der Veränderung der scheinbaren Dissoziationskonstanten der Amino- oder Iminogruppen mit der Formaldehydkonzentration. Es wurde hierzu eine Lsg. der Substanz mit der zur Neutralisation der Hälfte der Aminogruppen notwendigen Menge NaOH versetzt (p_H ist gleich $p\,K_n$), u. mit einer konz. Lsg. von Formaldehyd titriert. Die p_H-Werte, die $p\,G_f$ entsprechen, wurden mittels H_2-Elektrode gemessen. Sie werden in Kurven zu dem Logarithmus der Formaldehydkonz. in Beziehung gesetzt. Die Verss. wurden mit den Aminosäuren *d,l-Alanin, d,l-Valin, l-Asparaginsäure, l-Tryptophan, d,l-Sarkosin* u. *l-Oxyprolin* durchgeführt. Einzelheiten über die Ergebnisse u. Berechnungen der Messungen, die ausführliche Diskussion der Ergebnisse, sowie Erörterungen der strukturchem. Verhältnisse der Rk.-Prodd. der Formoltitration vgl. im Original. Aminosäuren vermögen mit 1 oder 2 Moll. Formaldehyd zu reagieren, während Iminosäuren nur 1 Mol. Formaldehyd aufnehmen können. Die Rk. von *Asparagin* mit Formaldehyd liefert ein *Pyrimidinderiv.*, $C_5H_8O_3N_2$, nach der Formel:



Die Daten dieser Rk. (Rk.-Geschwindigkeit bei 30°, Abhängigkeit vom p_H) wurden gemessen. (J. biol. Chemistry **118**. 723—34. 1937. New York, Univ. College of Med., Abtlg. f. Chemie.) Heyns.

John B. Dalton und **Carl L. A. Schmidt**, *Die Löslichkeit von d-Valin in Wasser.* Es wurde die Löslichkeit von *d-Valin* in W. in einem Temp.-Bereich von 0—60° bestimmt. Es zeigte sich, daß die Löslichkeit dieser Aminosäure sehr stark von der Krystallform abhängig ist, was bisher bei keiner anderen Aminosäure beobachtet werden konnte. Photograph. Wiedergaben der beiden Krystallformen vgl. im Original. Man erhält die von der n. Krystallform des d-Valins abweichende Art, indem die konz. wss. Lsg. mit A. versetzt wird. (J. gen. Physiol. **19**. 767—72. 1936. Berkeley, Californ. Univ., Biochem. Abt.) Heyns.

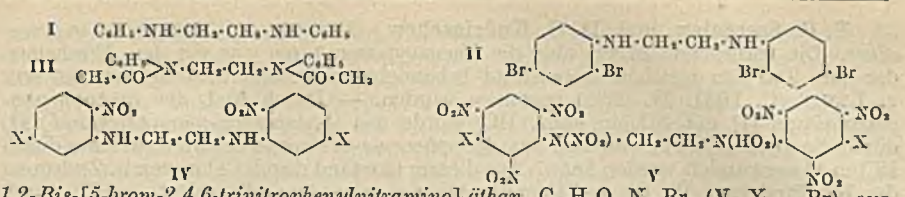
Tetuo Tomiyama und **Carl L. A. Schmidt**, *Die Löslichkeiten von l-Prolin und l-Oxyprolin in Wasser, die berechneten Lösungswärmen und das Partialmolvolumen von l-Oxyprolin.* Die Bestimmungen der Löslichkeiten u. thermodynam. Eigg. von Aminosäuren wurden auf *l-Prolin* u. *l-Oxyprolin* ausgedehnt, mit denen bisher noch keine genaueren Löslichkeitsmessungen ausgeführt worden sind. Auf Grund der beträchtlich hohen Löslichkeit dieser beiden Eiweißspaltprodd. konnten die Messungen nicht auf das übliche weite Temp.-Bereich ausgedehnt werden. Außerdem tritt bes. beim Oxyprolin leicht Dunkelfärbung bei höheren Tempp. auf. Es wurden mit Prolin 14, mit Oxyprolin 33 Löslichkeitsbestimmungen in einer hierfür bes. konstruierten 100 cmm-Pipette durchgeführt, die mit Hg geeicht worden war. Einzelheiten über die Löslichkeit-Temp.-Abhängigkeit, sowie die für die Lsg.-Wärme ΔH berechneten Werte vgl. in Tabellen u. Kurven im Original. Da l-Prolin aus gesätt. Lsgg. leicht auskryst., konnten D.-Bestimmungen nicht durchgeführt werden. Das Partialmolvol. wird nur für l-Oxyprolin mitgeteilt. Nach der Traubeschen Regel wurde das Molvol. zu 85,2 berechnet. (J. gen. Physiol. **19**. 379—82. Berkeley, Univ. of California, Biochem. Abt.) Heyns.

Emil Abderhalden und **Hans Murke**, *Beitrag zur Kenntnis der β-Oxyglutaminsäure.* Der Befund von Dakin, daß sich *β-Oxyglutaminsäure* aus den Hydrolysaten verschied. Proteine isolieren läßt, ist teils bestätigt worden, teils jedoch nicht ohne Widerspruch geblieben. Der Nachw. dieser Aminosäure ist deshalb bes. schwierig, weil die Löslichkeit in W. außerordentlich groß ist. Vff. suchten daher nach Möglichkeiten, die einen sicheren Nachw. der β-Oxyglutaminsäure unter den Spaltprodd. von Eiweißkörpern gestatten würden. Die Verss. über die Darst. eines geeigneten Deriv. wurden mit synthet. inakt.-β-Oxyglutaminsäure durchgeführt. In der Carbobenzoxyverb. wurde ein Deriv. gefunden, das gute Eigg. in Hinsicht auf Krystallisationsvermögen u. Löslichkeit aufwies. Es wurde ferner versucht, das synthet. Prod. in die opt.-akt. Komponenten zu zerlegen, ohne jedoch erfolgreich gewesen zu sein. Eine asymm. fermentative Spaltung des Esters der Oxyaminosäure gelang nicht, da der Ester unter den gewählten Bedingungen bereits symm. verseift wurde. Auch mit *Oxypyrrolidoncarbonsäureäthylester* gelang die asymm. Spaltung nicht (Pankreaslipase). Die Alkaloidspaltung mittels Styrchnin blieb desgleichen (auch bei Verwendung von *Carbobenzoxy-β-oxyglutaminsäure*) ohne positives Ergebnis. Es wurde weiterhin ohne Erfolg versucht, eine Trennung herbeizuführen, so lange nur ein asymm. C-Atom im Verlauf der Synth. vorhanden war (Salzbldg. mit opt.-akt. Säuren bei *α-Aminoacetondicarbonsäureester*). Verss. über die Spaltung von *d,l-α-Bromisocapronyl-inakt.-β-oxyglutaminsäure* sind noch nicht abgeschlossen. Die Darst. von *d,l-Leucyl-inakt.-β-oxyglutaminsäure* gelang durch Aminierung des entsprechenden Halogenkörpers nach Darst. der Carbobenzoxyverb., u. deren Hydrierung zum freien Dipeptid. Der Diäthylester des Dipeptids ist außerordentlich leicht in den entsprechenden Diketopiperazinester anhydrisierbar. — In Übereinstimmung mit den Ergebnissen anderer Autoren bei Oxyaminosäuren konnte festgestellt werden, daß auch β-Oxyglutaminsäure beim Erhitzen mit Säuren leicht NH_3 abspaltet. Diese leichte Zersetzlichkeit von Oxyaminosäuren beim Kochen mit Säuren kann als Kriterium benutzt werden, um jene Fraktionen in Eiweißhydrolysaten ausfindig zu machen, die für Verss. eine Isolierung von β-Oxyglutaminsäure oder anderen Oxyaminosäuren in Frage kommen. Bei Modellverss. über die Isolierung von β-Oxyglutaminsäure aus Gemischen mit anderen Aminosäuren in Form des Äthylesters zeigte sich, daß der genannte Ester sich bei Lichteinw. spontan in *Oxypyrrolidoncarbonsäureäthylester* umwandelt. Diese Verb. hat die Eig., aus Aceton oder Aceton-Ä. in ausgezeichneter Form zu krystallisieren (photograph. Reproduktionen der Krystalle vgl. im Original). Es wurde daher Verss. angestellt, aus Eiweißhydrolysaten die β-Oxyglutaminsäure in dieser Form nach der Veresterung zu isolieren, jedoch bisher erfolglos.

Es wird daher notwendig sein, zunächst nach dem Verf. von Dakin Krystallfraktionen aus den Hydrolysaten geeigneter Proteine zu gewinnen, in denen die fragliche Oxyaminosäure in möglichst hoher Konz. enthalten ist. — Durch Einführung des Carbobenzoxyrestes wurde ferner *Carbobenzoxy-β-oxyglutaminsäurediäthylester* gewonnen, der im Gegensatz zum Ester der freien Säure im Hochvakuum unzers. destillierbar ist. Versucht man, Carbobenzoxyoxyglutaminsäure mit A. u. HCl-Gas zu verestern, so wird der Carbobenzoxyrest abgespalten. Die gleiche Umsetzung konnte mit Carbobenzoxyglykokoll ausgeführt werden; es kam hierbei zur Bldg. des Esterhydrochlorids der freien Aminosäure.

Versuche. *β-Oxyglutaminsäure*, $C_5H_9O_5N$, Darst. nach bekanntem Verf. mit bes. Verbesserungen. *β-Oxyglutaminsäurediäthylester*, $C_9H_{17}O_5N$, aus dem Hydrochlorid mit Na-Äthylat, F. 62—63°, leicht lösl. in W., A., Bzl., Chloroform. *Oxypyrrolidoncarbonsäureäthylester*, $C_7H_{11}O_4N$, aus dem vorigen durch Stehen am Licht nach 21 Tagen, Auswaschen des unveränderten Prod. mit Ä. u. Umkrystallisieren aus Aceton, F. 115°. *Oxypyrrolidoncarbonsäure*, $C_5H_7O_4N$, aus dem Ester durch 7-std. Kochen mit W., F. 176°. *N-Monobenzoyl-β-oxyglutaminsäure*, $C_{12}H_{13}O_6N$, durch Kupplung der freien Oxyaminosäure mit Benzoylchlorid u. n. NaOH; leicht lösl. in W., A., unlösl. in Ä., Bzl., Chloroform. *Carbobenzoxy-β-oxyglutaminsäure*, $C_{13}H_{15}O_7N$, aus 10 g β-Oxyaminoglutaminsäurehydrochlorid in 100 ccm W. + 10 g MgO + 20 g Benzylkohlensäureesterchlorid in PAe. portionsweise in $1^1/_2$ Stdn. bei 0°, Ansäuern, Ausschütteln mit PAe., dann Äthyläther. Ä.-Auszüge getrocknet u. abdestilliert. Umkrystallisierter Essigester, F. 159°; 11,2 g; leicht lösl. in Ä., A., unlösl. in PAe., Bzl., Chloroform. Strychninsalz. *Carbobenzoxy-β-oxyglutaminsäurediäthylester*, $C_{17}H_{23}O_7N$, durch Veresterung des vorigen mit A. + HCl nicht zugänglich (es entstand nur β-Oxyglutaminsäureesterhydrochlorid). Darst. durch Umsetzen von β-Oxyglutaminsäureester mit Benzylesterkohlensäurechlorid in der geschilderten Weise. Das nach Abdestillieren des Ä. hinterbleibende Öl wird bei 2—3 mm Hg u. 215—225° destilliert. *N-Carbobenzoxy-β-oxyglutaminsäureanhydrid*, $C_{13}H_{13}O_6N$, aus Carbobenzoxy-β-oxyglutaminsäure mit Essigsäureanhydrid 15 Min. bei 100°, Abdampfen im Vakuum mit Chlf., umkryst. in Bzl., F. 132—133°. *Carbobenzoxyglutaminsäurediäthylester*, $C_{17}H_{23}O_6N$, Darst. aus d-Glutaminsäureesterhydrochlorid mit MgO u. Benzylesterkohlensäurechlorid wie das entsprechende Deriv. des β-Oxyglutaminsäureesters. Kp. 215—220° bei 5 mm. $[\alpha]_D^{20} = -10{,}13°$ als Öl ohne Lösungsm., F. 49°. *α-Ketoglutarsäure-2,4-dinitrophenylhydrazon*, $C_{11}H_{10}O_8N_4$, aus β-Oxyglutaminsäure u. konz. HCl u. 2,4-Dinitrophenylhydrazin, ockergelbe Flitter, F. 214°. *d,l-α-Bromisocapronyl-β-oxyglutaminsäure*, $C_{11}H_{18}O_6NBr$, aus β-Oxyglutaminsäurehydrochlorid u. Bromisocapronylbromid in alkal. Lsg. portionsweise nach bekanntem Verf.; F. 158°. *d,l-Leucyl-β-oxyglutaminsäure*, $C_{11}H_{20}O_6N_2$, aus dem vorigen nicht kryst. Anteil durch Einw. von 25%ig. wss. NH_3 68 Stdn. bei 37°; das Prod. lag zum Teil als Ammoniumsalz vor, das durch Behandlung mit $Ba(OH)_2$ u. Ausfällen des $Ba^{\cdot\cdot}$ mit H_2SO_4 in freie Säure verwandelt wurde, F. 220—222°. *Carbobenzoxy-d,l-leucyl-β-oxyglutaminsäure*, $C_{19}H_{26}O_8N_2$, aus dem vorigen durch Kupplung mit Benzylesterkohlensäurechlorid wie oben, F. 170°. *d,l-Leucyl-β-oxyglutaminsäure*, $C_{11}H_{20}O_6N_2$, aus dem vorigen durch Behandlung mit H_2 u. Pt-Katalysator. *d,l-Leucyl-β-oxyglutaminsäurediäthylester*, $C_{15}H_{28}O_6N_2$, aus dem vorigen mit A. u. HCl bei 0°, F. 80—82°, aus den Mutterlaugen wurde die entsprechende *Diketopiperazinesterverb.*, $C_{13}H_{22}O_5N_2$, isoliert, F. 202°. (Hoppe-Seyler's Z. physiol. Chem. **247**. 227—38. 5/7. 1937. Halle/S., Univ., Physiol. Inst.) Heyns.

A. E. Schouten, *Nitrierung und Halogenierung von 1,2-Bisphenylaminoäthan und seinen Derivaten.* III. Die C. **1937**. II. 1789 referierte Arbeit wird fortgesetzt. Halogennitroderivv. von I mit m-ständigem Halogen geben beim Nitrieren wie die früher untersuchten I-Derivv. explosive Nitramine. Die Bromierung von I in Eg. (= Eisessig) liefert II, das sich in Chlf. weiter bromieren läßt. Bei der Einw. von absol. HNO_3 auf acylierte sek. aromat. Amine, z. B. III, tritt nicht mehr als 1 NO_2 in den Phenylkern, wenn der Phenylkern bereits NO_2-Gruppen enthält, ist eine weitere Nitrierung nicht möglich. — *1,2-Bis-[5-chlor-2-nitrophenylamino]-äthan*, $C_{14}H_{12}O_4N_4Cl_2$ (IV, X = Cl), aus 1-Chlor-3,4-dinitrobenzol u. Äthylendiaminhydrat (I a) in Alkohol. Orange, F. 249°. *Diacetylderiv.*, $C_{18}H_{16}O_6N_4Cl_2$, mit Acetanhydrid u. etwas H_2SO_4, F. 229°. *1,2-Bis-[5-chlor-2,4,6-trinitrophenylnitramino]-äthan*, $C_{14}H_8O_{16}N_{10}Cl_2$ (V, X = Cl), aus IV (X = Cl) u. absol. HNO_3 bei 0°. Gelblich, explosiv, F. 170°. *1,2-Bis-[5-brom-2-nitrophenylamino]-äthan*, $C_{14}H_{12}O_4N_4Br_2$ (IV, X = Br) aus 1-Brom-3,4-dinitrobenzol u. Ia. Orange, F. 260°. Diacetylderiv., $C_{18}H_{16}O_6N_6Br_2$, fast farblose Krystalle, F. 209°.



1,2-Bis-[5-brom-2,4,6-trinitrophenylnitramino]-äthan, $C_{14}H_6O_{16}N_{10}Br_2$ (V, X = Br), aus IV (X = Br) u. HNO_3, F. 187°, explosiv. — *1,2-Bis-[2,4-dibromphenylamino]-äthan*, $C_{14}H_{12}N_2Br_4$ (II), durch Bromierung von I, 1,2-Bis-2-bromphenylaminoäthan oder 1,2-Bis-4-bromphenylaminoäthan in Eisessig. Krystalle aus Chlf., F. 140°. *Diacetylderiv.*, $C_{18}H_{16}O_2N_2Br_4$, Krystalle aus Aceton + A., F. 227°. *1,2-Bis-[2,4,6-tribromphenylamino]-äthan*, $C_{14}H_{10}N_2Br_6$, aus II u. Br in Chloroform. Nadeln aus A. + Aceton, F. 129°. *Diacetylderiv.*, Krystalle aus A. + Aceton, F. 234°. — *1,2-Bis-[4-brom-2-nitrophenylamino]-äthan*, aus 1,2-Bis-2-nitrophenylaminoäthan u. Br in Eg., F. 246°. *1,2-Bis-[2-brom-4-nitrophenylamino]-äthan*, aus 1,2-Bis-4-nitrophenylaminoäthan u. Br in Eg., gelbe Krystalle, F. 317°. Läßt sich wie das vorige in Eg. nicht weiter bromieren. — I wird beim Chlorieren in Eg. ohne Kühlung unter Bldg. von *Äthylendiaminhydrochlorid* zers., in Eg. bei 0° oder in Chlf. in *1,2-Bis-[2,4,6-trichlorphenylamino]-äthan*, $C_{14}H_{10}N_2Cl_6$, Krystalle aus A. + Aceton, F. 104° überführt. *Diacetylderiv.*, $C_{18}H_{14}O_2N_2Cl_6$, Krystalle aus A. + Aceton. F. 243°. — *1,2-Bis-[N-4-nitrophenyl-N-acetylamino]-äthan*, aus III u. absol. HNO_3 bei —10°. F. 218°. Gibt mit konz. H_2SO_4 bei 110° *1,2-Bis-4-nitrophenylaminoäthan*, F. 216°. Verss., das Nitrierungsprod. oder die entsprechende 2-Nitrophenylverb. weiter zu nitrieren, waren erfolglos. *1,2-Bis-[N-2-brom-6-nitrophenyl-N-acetylamino]-äthan*, $C_{18}H_{16}O_6N_4Br_2$, aus 1,2-Bis-[N-2-bromphenyl-N-acetylamino]-äthan u. HNO_3. Krystalle aus A. + Aceton, F. 228°. Gibt mit konz. H_2SO_4 *1,2-Bis-[2-brom-6-nitrophenylamino]-äthan*, F. 222°. — *1,2-Bis-[N-4-chlor-2-nitrophenyl-N-acetylamino]-äthan*, aus 1,2-Bis-[N-4-chlorphenyl-N-acetylamino]-äthan u. HNO_3, F. 263°. Analog *1,2-Bis-[N-4-brom-2-nitrophenyl-N-acetylamino]-äthan*, F. 281°; u. *1,2-Bis-[N-2,4-dibrom-6-nitrophenyl-N-acetylamino]-äthan*, $C_{18}H_{14}O_6N_4Br_4$, Krystalle aus A. + Aceton. F. 243°. — *N,N'-Diphenylpiperazin*, $C_{16}H_{18}N_2$, entsteht als Nebenprod. bei der Darst. von I; Darst. erfolgt durch Erhitzen von I mit 1 Teil 1,2-Dibromäthan u. 2 Teilen Na-Acetat auf 150°. Krystalle aus A. + Aceton, F. 164°. Reagiert mit absol. HNO_3 außerordentlich heftig unter Bldg. von *Ditetryl* (vgl. C. **1937**. II. 1789). — *N,N'-Bis-4-chlorphenylpiperazin*, $C_{16}H_{16}N_2Cl_2$, aus p-Chloranilin, $C_2H_4Br_2$ u. Na-Acetat bei 140°. Krystalle aus A. + Aceton, F. 239°. Nitrierung liefert *1,2-Bis-4-chlor-2,6-dinitrophenylnitraminoäthan*. *N,N'-Bis-4-bromphenylpiperazin*, $C_{16}H_{16}N_2Br_2$, als Nebenprod. bei der Darst. von Bisbromphenylaminoäthan, Krystalle aus Nitrobenzol, F. 227°. Liefert beim Nitrieren *1,2-Bis-4-brom-2,6-dinitrophenylnitraminoäthan*. (Recueil Trav. chim. Pays-Bas **56**. 863—72. 15/7. 1937. Leiden, Univ.) Ostertag.

F. P. Dwyer, *Eine Methode zur Reinigung von Diazoaminoverbindungen*. Die roten bis violetten Farbrkk. der *Diazoaminoverbb.* (I), R·N:N·NH·R, mit alkoh. KOH sind auf Ggw. von Diazoaminoazoverbb. (II) zurückzuführen (vgl. Earl, C. **1932**. II. 700). Nach verschied. erfolglosen Verss. wurde gefunden, daß man reine Verbb. I durch Adsorption der Verbb. II an frisch gefälltes $Cd(OH)_2$ erhalten kann. *Diazoaminobenzol* (I, R = C_6H_5), aus nahezu neutraler $C_6H_5 \cdot N_2Cl$-Lsg. u. Anilin bei Ggw. von Na-Acetat in verd. A., wird in sd., wss.-methylalkoh. KOH mit $Cd(NO_3)_2$ versetzt, der lachsrote Nd. abfiltriert, das Filtrat nochmals mit $Cd(NO_3)_2$ gefällt. Die Rk. ist gegen Änderung der Konz.-Verhältnisse sehr empfindlich; Einzelheiten s. Original. Methanol kann nicht durch A. oder Aceton ersetzt werden. Reines Diazoaminobenzol bildet gelbliche Nadeln, F. 100°, lösl. in alkoh. Alkali mit rein citronengelber Farbe. Aus dem $Cd(OH)_2$-Nd. durch Kochen mit wss.-methylalkoh. KOH u. nachfolgendes Auflösen in kalter verd. Essigsäure *Benzoldiazoaminoazobenzol*, oranges Pulver, F. 114—115° (statt 119—120°), lösl. in alkoh. Alkali bläulichrot. Nach dem gleichen Verf. gereinigt: *2-Methyldiazoaminobenzol*, gelbe Flüssigkeit. *3-Methylderiv.*, gelb, F. 88°. *4-Methylderiv.*, gelb., F. 92°. *2,2'-Dimethylderiv.*, gelb., F. 63—64°. *2,3'-Dimethylderiv.*, orange, F. 116°. *2,4'-Dimethylderiv.*, gelb., F. 116—117°. *3,3'-Dimethylderiv.*, orange, F. 84° *3,4'-Dimethylderiv.*, orange, F. 116—117°. *4,4'-Dimethylderiv.*, gelb, F. 119°. (J. Soc. chem. Ind. [Trans. Communicat. Brit. Chem. Abstr. B] **56**. Trans. 70—72. Febr. 1937. Sydney, Australien, Technical College.) Ostertag.

P. G. Ssergejew und **D. G. Kudrjaschew**, *Derivate der Acetophenon-p-arsensäure.* Die vorliegende Arbeit über die Phenacylarsensäuren war vor dem Erscheinen der zum Teil den gleichen Gegenstand behandelnden Veröffentlichung von Gibson u. Levin (C. **1931**. II. 2991) begonnen worden. — Durch Red. der Acetophenon-p-arsensäure (I) mit SO_2 in konz. HCl wurde das *Acetophenon-p-arsindichlorid* (II) durch die gleiche Rk. in wss. Lsg. das *Acetophenon-p-arsinoxyd* erhalten, welches durch HCl in II verwandelt werden kann. Aus diesem entstand durch Chlorieren u. Zerlegung des Rk.-Prod. mit W. die *ω-Chloracetophenon-p-arsensäure*, die gelöst in HCl durch SO_2 in das *ω-Chloracetophenon-p-arsindichlorid* überführbar war. Sodann wurde über die aus diazotiertem p-Aminoacetophenon u. Acetophenon-p-arsinoxyd gewonnene *4,4'-Diacetophenonarsensäure* das *4,4'-Diacetophenonarsinchlorid* dargestellt. Ferner gelang es durch Ausführung der Pfitzingerschen Rk. mit Isatin u. I in W. die *Atophan-4-arsensäure* (α-[Phenyl-4-arseno]-γ-chinolincarbonsäure) zu erhalten.

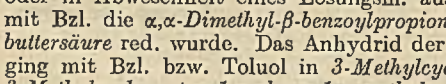
Versuche. *Acetophenon-p-arsindichlorid*, $C_8H_7OAsCl_2$, durch $1^1/_2$—2-std. Einleiten von SO_2 in 30 g I [dargestellt nach D. R. P. 522892 (C. **1931**. II. 313) in Methanol] gelöst mit wenig KJ in 150 ccm HCl, D. 1,19, auf dem W.-Bade u. Aufnehmen des Rk.-Prod. in Bzl., $Kp._{13-13,5}$ 202°; aus PAe., F. 100°. — *Acetophenon-p-arsinoxyd* aus vorst. Verb. mit Lauge oder durch Red. von I mit SO_2 in W., F. 209°, Zers. (vgl. dagegen Gibson u. Levin, l. c.). — *ω-Chloracetophenon-p-arsensäure*, $C_8H_8O_4AsCl$, durch Einleiten von Cl_2 im Gemisch mit trockener Luft bei 40—50° u. elektr. Belichtung in eine Lsg. von 15 g II in 100 ccm absol. A. u. Behandeln des Prod. nach Vertreiben des A. mit heißem Wasser. Aus W., F. 189—190°. — *ω-Chloracetophenon-p-arsindichlorid*, $C_8H_8OAsCl_2$, aus vorst. Verb. nach dem Darst.-Verf. für II, $Kp._{11-12}$ 210—211°; aus PAe. u. Bzl., F. 56—57°. — *4,4'-Diacetophenonarsensäure*, $C_{16}H_{16}O_5As$, aus diazotiertem p-Aminoacetophenon u. I nach der Meth. von Bart (vgl. C. **1923**. I. 1572). Aus W. u. A. (3 : 1), F. 185—186°. — *4,4'-Diacetophenonarsinchlorid*, $C_{16}H_{14}O_2AsCl$, aus vorst. Verb. analog der Darst. von II. Aus A. u. konz. HCl (3 : 1), F. 124—125°. — *Atophan-4-arsensäure*, $C_{16}H_{12}O_5NAs$. 3 g Isatin u. 5 g I werden mit 25 ccm KOH 33%ig 6—7 Stdn. auf 150—160° erhitzt, die Rk.-M. wird sodann mit W. auf 200 ccm aufgefüllt, mit HCl neutralisiert u. nach Filtrieren durch Ansäuern gefällt. Gelbliche Krystalle, schm. nicht bis 220—225°; unlösl. in W. u. fast allen organ. Lösungsmitteln. Na- u. K-Salz leicht lösl. in W., das Ba-Salz aus W. durch A. fällbar. (Chem. J. Ser. A. J. allg. Chem. [russ.: Chimitscheski Shurnal. Sser. A. Shurnal obschtschei Chimii] 7 (69). 1488—94. Mai 1937. Moskau, Chem.-technolog. Inst.) Maur.

I. Zukerwanik und **D. Smirnow**, *Benzylstibine und ihre Derivate.* Bei der Einw. von $C_6H_5 \cdot CH_2MgCl$ (aus Benzylchlorid u. Mg nach Grignard) auf $SbCl_3$ unter Luftzutritt wurde *Tribenzylstibinoxyd*, $(C_6H_5 \cdot CH_2)_3SbO$, unter Luftausschluß *Tribenzylstibin*, $(C_6H_5 \cdot CH_2)_3Sb$, erhalten. Dieses ist in trockenem Zustande ziemlich beständig, in Lsg. aber leicht zum Oxyd oxydierbar; es lagert Cl_2 u. Br_2 an unter Bldg. der entsprechenden Dihalogenide, die auch aus Halogenwasserstoff u. dem Oxyd erhalten wurden. Die Darst. des Jodids gelang weder auf dem einen, noch auf dem anderen Wege. Wurde die bei der Einw. von $C_6H_5 \cdot CH_2MgCl$ auf $SbCl_3$ entstehende Rk.-M. mit HCl behandelt, so bildete sich *Tribenzylstibindichlorid*, $(C_6H_5 \cdot CH_2)_3SbCl_2$, u. bei längerem Erhitzen *Dibenzylstibintrichlorid*, $(C_6H_5 \cdot CH_2)_2SbCl_3$, das auch aus $(C_6H_5 \cdot CH_2)_3Sb$ u. $SbCl_3$ dargestellt werden konnte; wurde dagegen bei der Aufarbeitung A. statt HCl verwendet, so bestand das Hauptprod. aus *Dibenzylstibinoxyd*, $[(C_6H_5 \cdot CH_2)_2SbO]_2O$. Die gleiche Verb. ist durch Kochen des Dibenzylstibintrichlorids mit Na_2CO_3 erhältlich. Mit HBr gibt das Oxyd *Dibenzylstibintribromid*, $(C_6H_5 \cdot CH_2)SbBr_3$.

Versuche. *Tribenzylstibinoxyd*, $C_{21}H_{21}OSb$, aus 0,2 Moll. $SbCl_3$ u. 0,8 Moll. $C_6H_5 \cdot CH_2MgCl$ in 700 ccm Ä. als unlösl. Rückstand nach dem Ausziehen des wie üblich isolierten Rk.-Prod. mit A. u. zur Entfernung von Sb_2O_3 mit 25%ig. heißer Weinsäure. Amorpher, in allen Lösungsmitteln unlösl. Körper. — *Tribenzylstibindichlorid*, $C_{21}H_{21}Cl_2Sb$, aus 20 g vorst. Verb. mit 50 ccm HCl, D. 1,2, in 100 ccm Ä. bei Raumtemperatur. Aus A., F. 100—101°. — *Tribenzylstibindibromid*, $C_{21}H_{21}Br_2Sb$, analog vorst. Verb. mit HBr, D. 1,38. Aus PAe. weiße, an der Luft vergilbende Nadeln, F. 107—109°. — *Tribenzylstibin*, $C_{21}H_{21}S$, durch Einw. von 0,2 Moll. $SbCl_3$ auf 0,66 Moll. $C_6H_5 \cdot CH_2MgCl$ in 700 ccm absol. Ä. unter CO_2 (Beschreibung u. Zeichnung der App. vgl. Original). Aus Äthyläther u. PAe., F. 85—90° (im Einschmelzröhrchen). Reagiert nicht mit W.; oxydiert sich in trockenem Zustande langsam, gelöst rasch an der Luft; riecht schwach nach Benzaldehyd, der sich nachweislich bei der Oxydation bildet. — *Dibenzylstibintrichlorid*, $C_{14}H_{14}Cl_3Sb$, aus äquimol. Mengen $C_6H_5 \cdot CH_2MgCl$

u. $SbCl_3$ in absol. Äthyläther. Nach Zugabe von $^1/_3$ des $SbCl_3$ wird rasch filtriert, der Rest $SbCl_3$ zugegeben u. nach Abdest. des Ä. 6 Stdn. auf dem W.-Base erhitzt. Aus der mit konz. HCl in Ggw. von Ä. zerlegten Rk.-M. wird das Prod. mit A. extrahiert, F. 157—158°. Entsteht auch durch Vermischen von $(C_6H_5 \cdot CH_2)_3Sb$ u. $SbCl_3$ in mit CO_2 gesätt. Ä. u. 5-std. Erhitzen der M. auf dem W.-Bade nach Entfernung des Äthyläthers. — *Dibenzylstibinoxyd*, $C_{28}H_{28}O_3Sb_2$, analog der Darst. vorst. Verb., nur daß das Rk.-Prod. mit A. (statt mit HCl) aufgearbeitet wird, oder durch Kochen vorst. Verb. mit 5%ig. Na_2CO_3-Lsg. u. Auswaschen mit Weinsäure. — *Dibenzylstibintribromid*, $C_{14}H_{14}Br_3Sb$, aus vorst. Verb. mit HBr, D. 1,38, in Äthyläther. Aus A., F. 150—151° (Zers.). (Chem. J. Ser. A. J. allg. Chem. [russ.: Chimitscheski Shurnal. Sser. A. Shurnal obschtschei Chimii] 7 (69). 1527—31. Mai 1937. Mittelasiat. Univ.) Maurach.

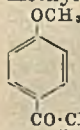
R. D. Desai und **M. A. Wali**, *Studien über die Friedel-Crafts-Reaktion.* II. *Die Kondensation von asymmetrisch disubstituierten Bernsteinsäureanhydriden mit Benzol und Toluol.* (I. vgl. C. **1937**. II. 2163.) Bei der *Kondensation von Phenylbernsteinsäureanhydrid mit Toluol* bei Ggw. von $AlCl_3$ erhielten Vff. ein Gemisch von *β-Phenyl-β-p-toluoylpropionsäure* (I) u. *α-Phenyl-β-p-toluoylpropionsäure* (II). In Abwesenheit von Nitrobenzol ist I Hauptprodukt. Die Struktur von II wurde durch Synth. aus Styryl-p-tolylketon u. HCN nach Lapworth u. Hann (J. chem. Soc. [London] **1904**. 1358) bewiesen. — Ferner führten Vff. folgende Friedel-Craftssche Rkk. in Nitrobenzol oder in Abwesenheit eines Lösungsm. aus. α,α-Dimethylbernsteinsäureanhydrid gab mit Bzl. die *α,α-Dimethyl-β-benzoylpropionsäure*, die leicht zur *α,α-Dimethyl-γ-phenylbuttersäure* red. wurde. Das Anhydrid der 3-Methylcyclopentan-1-carboxy-1-essigsäure ging mit Bzl. bzw. Toluol in *3-Methylcyclopentan-1-carboxy-1-acetophenon* (III) bzw. *3-Methylcyclopentan-1-carboxy-1-p-methylacetophenon* über. Entsprechend lieferte das Anhydrid der Cyclohexan-1-carboxy-1-essigsäure mit Bzl. bzw. Toluol *Cyclohexan-1-carboxyl-1-acetophenon* (IV) bzw. *Cyclohexan-1-carboxy-p-methylacetophenon.* Alle diese Ketosäuren reagierten mit Salicylaldehyd u. HCl unter Bldg. eines Pyryliumsalzes; bei der Red. nach Clemmensen lieferten sie *3-Methylcyclopentan-1-carboxy-1-β-phenyläthyl*, *3-Methylcyclopentan-1-carboxy-1-β-p-tolyläthyl* u. *Cyclohexan-1-carboxy-1-β-phenyläthyl.* In diesen Fällen reagiert also nur die Carboxylgruppe, die der nichtsubstituierten Methylengruppe benachbart ist. Es folgt eine Erklärung mittels Elektronentheorie (vgl. Original). Über die Kondensation von α,α-Dimethylbernsteinsäureanhydrid mit Bzl. vgl. auch Clemo u. Dickenson, C. **1937**. I. 3486.



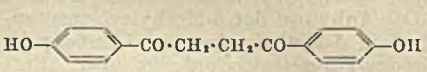
Versuche. Darst. der Phenylbernsteinsäure nach Lapworth u. McRae, J. chem. Soc. [London] **1922**. 2741. Das Anhydrid sd. bei 158°/5 mm, F. 54°. Kondensation des Phenylbernsteinsäureanhydrids mit Toluol bei Ggw. von $AlCl_3$. 20 g $AlCl_3$ in Lsg. von 10 g Anhydrid in 30 ccm Toluol. *β-Phenyl-β-p-toluoylpropionsäure* (I), $C_{17}H_{15}O_3$, Tafeln aus CH_3OH, F. 154° (5 g). Aus der Bzl.-Mutterlauge: *α-Phenyl-β-p-toluoylpropionsäure* (II), $C_{17}H_{15}O_3$, quadrat. Krystalle aus CH_3OH, F. 150° (3 g). Misch-F. beider Säuren: 130°. Dieselbe Kondensation in Nitrobenzol gab aus 5 g Anhydrid 3,5 g II vom F. 150° u. 0,6 g I vom F. 154°. Synth. von II aus Styryl-p-tolylketon u. KCN. F. 150°, Misch-F. mit II 150°, Misch-F. mit I 136°. — Kondensation des Anhydrids der Cyclohexan-1-carboxy-1-essigsäure mit Bzl. u. Toluol. Darst. der Säure nach Rothstein u. Thorpe, J. chem. Soc. [London] **1926**. 2011. Tafeln, F. 56°. *Cyclohexan-1-carboxy-1-acetophenon* (IV), $C_{15}H_{18}O_3$, Würfel aus Bzl., F. 117°. *Pyryliumderiv.*, carmesinrot, lösl. in verd. Alkali, F. nicht bis 290°. Red. nach Clemmensen: *Cyclohexan-1-carboxy-β-phenyläthyl*, $C_{15}H_{20}O_2$, Nadeln aus PAe., F. 90°. — *Cyclohexan-1-carboxy-1-p-methylacetophenon*, $C_{16}H_{20}O_3$, rechtwinkelige Tafeln, aus CH_3OH, F. 130°. Es gab Pyryliumderivat. — Dieselbe Kondensation in Nitrobenzol gab *Cyclohexan-1-p-toluoyl-1-p-methylacetophenon*, $C_{22}H_{26}O_2$, prismat. Nadeln aus CH_3OH, F 138°, unlösl. in verd. NaOH. — Kondensation des Anhydrids der 3-Methylcyclopentan-1-carboxy-1-essigsäure. a) Mit Bzl.: *3-Methylcyclopentan-1-carboxy-1-acetophenon* (III), $C_{15}H_{18}O_3$, Nadeln aus Bzl.-Hexan, F. 147°. — Red. nach Clemmensen: *3-Methylcyclopentan-1-carboxy-1-β-phenyläthyl*, $C_{15}H_{20}O_3$, Nadeln aus PAe., F. 70°. — b) Mit Toluol: *3-Methylcyclopentan-1-carboxy-1-p-methylacetophenon*, $C_{16}H_{20}O_3$, Tafeln aus CH_3OH, F. 144°. — Red. nach Clemmensen: *3-Methylcyclopentan-1-carboxy-1-β-p-tolyl-*

äthyl, $C_{16}H_{22}O_2$, Würfel aus Hexan, F. 62°. — Kondensation von α,α-Dimethylbernsteinsäureanhydrid mit Benzol. *α,α-Dimethyl-β-benzoylpropionsäure*, $C_{12}H_{14}O_3$, Nadeln aus Bzl., F. 172—173°. Red. nach Clemmensen: *α,α-Dimethyl-γ-phenylbuttersäure*, $C_{12}H_{16}O_2$, Nadeln aus PAe., F. 96°. (Proc. Indian Acad. Sci. Sect. A **6**. 135—43. Aug. 1937. Aligarh, Indien, Muslim Univ.) Beyer.

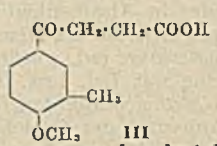
R. D. Desai und **M. A. Wali**, *Studien über die Friedel-Crafts-Reaktion. III. Die Kondensation von Bernsteinsäureanhydrid mit den Methyläthern des Phenols und Kresols.* (II. vgl. vorst. Ref.) Bei der *Kondensation* von *Bernsteinsäureanhydrid* mit *Anisol* in Nitrobenzol oder Acetylentetrachlorid bei Ggw. von $AlCl_3$ wird die *β-(4-Methoxybenzoyl)-propionsäure* (I) neben wenig *α,β-4,4'-Dioxydibenzoyläthan* (II) gebildet. Letzteres gab bei der Oxydation mit NaOBr p-Oxybenzoesäure u. Äthylendibromid. I gab mit NaOBr p-Methoxybenzoesäure, die Clemmensen-Red. führte I in γ-4-Methoxyphenylbuttersäure über. *Methyl-o-kresyläther* lieferte entsprechend *β-(3-Methyl-4-methoxy-1-benzoyl)-propionsäure* (III), woraus bei der Oxydation 3-Methyl-4-methoxybenzoesäure entstand. Die Red. von III gab γ-(3-Methyl-4-methoxyphenyl)-buttersäure. — Analog wurde aus *Methyl-m-kresyläther* bei der Friedel-Crafts-Rk. *β-(2-Methyl-4-methoxy-1-benzoylpropionsäure* (IV) gebildet, Oxydation von IV gab 2-Methyl-4-methoxybenzoesäure. Schließlich konnte *Methyl-p-kresyläther* in *β-(2-Methoxy-5-methyl-1-benzoyl)-propionsäure* übergeführt werden, deren Oxydation 2-Methoxy-5-methylbenzoesäure lieferte.



I



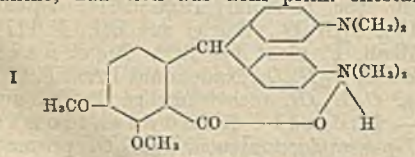
II



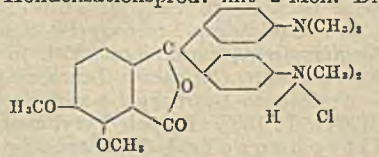
III

Versuche. Kondensation von Bernsteinsäureanhydrid mit Anisol. *β-(4-Methoxy-1-benzoyl)-propionsäure* (I), $C_{11}H_{12}O_4$, prismat. Nadeln aus CH_3OH, F. 148°. — Oxydation von I zur 4-Methoxybenzoesäure, F. 183—184°. — *α,β-4,4'-Dioxydibenzoyläthan* (II), $C_{16}H_{14}O_4 \cdot H_2O$. Nadeln aus Hexan, F. 54°. Oxydation mit NaOBr gab p-Oxybenzoesäure. *γ-4-Methoxyphenylbuttersäure*, $C_{10}H_{14}O_3$, dargestellt aus I durch Clemmensen-Red., Nadeln aus Hexan, F. 62°. — Kondensation des Bernsteinsäureanhydrids mit o-Kresolmethyläther. *β-(4-Methoxy-3-methyl-1-benzoyl)-propionsäure* (III), lange Nadeln aus Bzl., F. 150° (nach Rosenmund 146°). Red. gab *γ-(3-Methyl-4-methoxyphenyl)-buttersäure*, $C_{12}H_{16}O_3$, Nadeln aus Bzl., F. 98—99°. Entsprechend verlief die Kondensation mit m-Kresylmethyläther: *β-(2-Methyl-4-methoxy-1-benzoyl)-propionsäure*, deren Red. gab *γ-(2-Methyl-4-methoxyphenyl)-buttersäure*, $C_{12}H_{16}O_3$, Tafeln aus Hexan, F. 92°, ebenso mit p-Kresylmethyläther: *β-(5-Methyl-2-methoxy-1-benzoyl)-propionsäure*, ihre Red. gab *γ-(5-Methyl-2-methoxyphenyl)-buttersäure*, $C_{12}H_{16}O_3$, Nadeln aus Hexan, F. 66°. (Proc. Indian Acad. Sci. Sect. A **6**. 144—47. Aug. 1937. Aligarh, Indien, Muslim Univ.) Beyer.

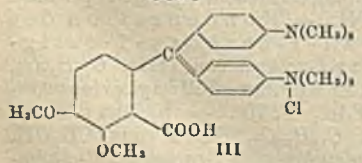
B. M. Bogosslowski, *Über die Kondensation der Opiansäure mit Dimethylanilin.* Aus Opiansäure wurde beim Erwärmen mit Dimethylanilin in Ggw. von $ZnCl_2$ u. nachfolgende Oxydation mit PbO_2 in HCl u. Essigsäure, also unter den Bedingungen der Malachitgrünsynth. ein grünlichweißer Körper, $C_{26}H_{29}O_4N_2Cl$, ohne Farbstoffeigg. erhalten. Vf. erteilt der Verb. die Konst. II u. erklärt ihre Entstehung durch die Annahme, daß sich aus dem prim. entstandenen Kondensationsprod. mit 2 Moll. Di-



I



II



III

methylanilin (I) bei der Oxydation eine Leukoverb. bildet, die unter W.-Abspaltung in zweifacher Richtung zum überwiegenden Teil in die phenylierte Pseudoform der Opiansäure II übergeht u. nur zum geringen Teil in eine farbige chinoide Verb. III, deren Anwesenheit die grünliche Färbung des Rk.-Prod. verursacht.

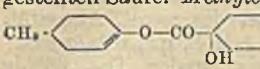
(Chem. J. Ser. A. J. allg. Chem. [russ.: Chimitscheski Shurnal. Sser. A. Shurnal obschtschei Chimii] 7 (69). 1525—26. Mai 1937. Moskau, Textilinst.) Maurach.

Roger M. Herriott, *Acetylierung des Tyrosins im Pepsin.* Vf. isolierte 3 kryst. Acetylverbb. von Pepsin. Im „100%ig akt." Acetylpepsin sind 3 oder 4 prim. Aminogruppen des Pepsins acetyliert mit weniger als 15% Verlust der spezif. Aktivität. „60%ig akt." Acetylpepsin enthält 6—11 Acetylgruppen auf 1 Mol., u. „10%ig akt." Acetylpepsin hat 20—30 Acetylgruppen auf 1 Mol. des Proteins gebunden. Das „60%ig akt." Fermentpräp. kann durch Behandlung mit n. H_2SO_4 bei 5° in „100%ig akt." überführt werden. Die prim. Aminogruppen sind wahrscheinlich auf den Baustein Lysin zurückzuführen. Es geht daraus hervor, daß die Lysinkomponente für die enzymat. Aktivität des Fermentmol. keine bes. Bedeutung haben kann. Werden jedoch mehrere Acetylgruppen eingeführt, so sinkt die Aktivität des Präp. schnell herab, woraus geschlossen wird, daß diese nunmehr blockierten Gruppen von größerer Bedeutung für den Sitz der enzymat. Wrkg. sein müssen. Aus verschied. Gründen wird angenommen, daß die Bindungsstellen dieser Acetylgruppen, die in „60%ig akt." Acetylpepsin für die Abnahme der Wirksamkeit verantwortlich sind, in den phenol. OH-Gruppen der Tyrosinkomponente des Gesamtmol. zu suchen sind. Das 60%ig akt. Acetylpepsin enthält 3 Acetylgruppen, die im noch 100%ig. akt. Präp. noch nicht enthalten sind. Diese 3 zusätzlichen Gruppen werden durch mol. Säuren oder durch Alkali bei $p_H = 10,0$ leicht abgespalten, wohingegen die von den Aminogruppen gebundenen Acetylgruppen unter diesen Bedingungen nicht abhydrolysiert werden. Die leicht abspaltbaren Acetylreste werden demzufolge als „$p_H = 10,0$-labile" Acetylgruppen bezeichnet. Es sind somit von den im krystallisierten 60%ig. akt. Acetylpepsin vorhandenen 7 Acetylgruppen pro Mol. Pepsin 3 Gruppen leicht durch Säure bei $p_H = 0,0$ oder schwache Alkalien bei $p_H = 10,0$ hydrolysierbar. Der colorimetr. bestimmbare Tyrosin-Tryptophangeh. dieses Acetylpepsins entspricht ebenso wie Pepsin 3 Tyrosinäquivalenten. Hydrolyse bei $p_H = 0,0$ oder 10,0 u. Abspaltung der labilen Acetylgruppen geht mit einem entsprechenden Anwachsen der Tyrosinäquivalente einher. Bei $p_H = 0,0$-Hydrolyse ist zugleich ein Anwachsen der spezif. Aktivität zu beobachten. Eine Reihe von Modellstudien wurde mit Glycyltyrosin unter ähnlichen Bedingungen durchgeführt. Die Ergebnisse dieser Verss. werden als Bestätigung für die Auffassung angesehen, daß die 3 labilen Acetylgruppen von phenol. Tyrosin-OH-Gruppen gebunden werden. (J. gen. Physiol. **19**. 283—99. Princeton, N. J., Rockefeller Inst. for Med. Research.) Heyns.

Philip S. Winnek und **Carl L. A. Schmidt**, *Die Löslichkeiten von l-dihalogenierten Tyrosinverbindungen in Äthanol-Wassergemischen und verschiedene andere Eigenschaften.* Es wurden die Löslichkeiten von *l-Tyrosin*, *Dichlor-l-tyrosin(-hydrat)*, *Dibrom-l-tyrosin* u. *Dijod-l-tyrosin* in A.-W.-Gemischen bei 25° bestimmt. Die Löslichkeit von l-Tyrosin wird durch Zusatz von A. herabgesetzt. Dagegen fand bei den Dihalogenderivv. des l-Tyrosins bei Zusatz von A. bis zu einer gewissen Konz. eine Erhöhung der Löslichkeit statt. Weitere Zusätze an A. bewirkten dann Löslichkeitserniedrigung. Dichlor-l-tyrosinhydrat geht in Ggw. von A. in die Anhydridform über. — Es wurde ferner die Lsg.-Wärme von Dijod-l-tyrosin in Gemischen von W.-A. bestimmt. Die dabei gemachten Beobachtungen führten zu einer Ausbeuteverbesserung bei der Darst. dieser Verbindung. — Die Unterss. wurden weiterhin auf *d,l-Thyroxin* ausgedehnt. Die Löslichkeit dieser Verb. in A., Dioxan, Harnstofflsg., Äthylenglykol u. Propylenglykol bei 30° wurde bestimmt. (J. gen. Physiol. **19**. 773—80. 1936. Berkeley, Californ. Univ., Biochem. Abt.) Heyns.

Marcel Godchot und **Germaine Cauquil**, *Über die Einwirkung der Cyanwasserstoffsäure auf 4-Methylcyclohexanon und die Gewinnung der beiden stereoisomeren 4-Methylcyclohexanol-(1)-carbonsäuren-(1).* (Vgl. C. **1937**. I. 1416.) Durch Übertragung der l. c. beschriebenen Rkk. auf die Disulfitverb. des *4-Methylcyclohexanons* haben Vff. eine rohe *4-Methylcyclohexanol-(1)-carbonsäure-(1)* u. aus dieser einen einzigen *Methylester*, $C_9H_{16}O_3$, von Kp.$_{14}$ 107—108°, D.$^{18}_4$ 1,0544, $n_D^{18} = 1,4594$, $M_D = 44,63$ (ber. 44,74) erhalten. Aus letzterem mit kaltem wss. NH_4OH das *Amid*, $C_8H_{15}O_2N$, aus Bzl. Nadeln, F. 131—132°, u. aus diesem mit H_2SO_4 (D. 1,30) bei 100° die reine *Säure*, aus Bzl. Krystalle, F. 115°, ident. mit der von Skita u. Levi (Ber. dtsch. chem. Ges. **41** [1908]. 2933) auf andere Weise dargestellten Säure. — Aus dem Rohprod. der Einw. von KCN auf 4-Methylcyclohexanon wurde ferner eine in verd. NaOH unlösl. Substanz isoliert, welche aus Aceton Nadeln, F. 119°, bildet u. nach Analyse u. Kryoskopie in Bzl. die Rohformel $C_{10}H_{24}O_3$ besitzt. Dieselbe wird durch sd. 30%ig. KOH gespalten in 4-Methyl-

cyclohexanon (Kp.$_{760}$ 160°; Semicarbazon, F. 199°) u. eine andere *4-Methylcyclohexanol-(1)-carbonsäure-(1)*, $C_8H_{14}O_3$, aus Bzl., F. 82°, ident. mit der von Aloy u. Rabaud (C. R. hebd. Séances Acad. Sci. **156** [1913]. 1549) auf andere Weise dargestellten Säure. *Methylester*, $C_9H_{16}O_3$, Kp.$_{15}$ 105—106°, D.$^{18}_4$ 1,0563, n_D^{18} = ? (d. Ref.),



M_D = 44,60 (ber. 44,74). *Amid*, F. 157°. Die Verb. 119° hat zweifellos die nebenstehende Konst. u. ist aus 2 Moll. der Säure durch Austritt von H_2O u. $H \cdot CO_2H$ hervorgegangen. — Die Oxysäuren 115 u. 82° sind als die beiden theoret. vorauszusehenden Stereoisomeren zu betrachten, in welchen das CO_2H die cis- oder trans-Stellung zum CH_3 einnimmt. Eine der beiden Säuren verestert sich leichter als die andere u. liefert die Verb. $C_{15}H_{24}O_3$. Die von Perkin (J. chem. Soc. [London] **89** [1906]. 835) beschriebene „4-Methylcyclohexanol-(1)-carbonsäure-(1)", F. 130—132°, ist vielleicht eine strukturisomere Säure. (C. R. hebd. Séances Acad. Sci. **204**. 77—79. 11/1. 1937.) Lindenbaum.

Marcel Godchot und **Germaine Cauquil**, *Über die bei der Dehydratisierung des [4-Methylcyclohexyl]-isopropylpinakons erhaltenen molekularen Umlagerungen.* Nach älteren Unterss. von Tarbouriech u. Meerwein liefern Cyclanglykole der allg. Formel $(CH_2)_5{>}C(OH)\cdot C(OH)R_2$ mit R = Alkyl bei der Dehydratisierung die beiden theoret. möglichen Umlagerungsketone, z. B. im Falle R = CH_3 das 2,2-Dimethylcycloheptanon mit Ringerweiterung u. das 1-Methyl-1-acetylcyclohexan durch CH_3-Wanderung, daneben eine gewisse Menge Diäthylen-KW-stoff. Von dem zweiten Keton bildet sich etwa doppelt so viel als von dem ersten. Vff. haben daraufhin die Dehydratisierung des *[4-Methylcyclohexyl]-isopropylpinakons* (I) untersucht, welches durch Einw. von 4 Moll. CH_3MgJ auf den kürzlich (vorst. Ref.) beschriebenen 4-Methylcyclohexanol-(1)-carbonsäure-(1)-methylester dargestellt wurde u. aus PAe. Nadeln, F. 95—96°, bildet. — Wird I mit Oxalsäure in wss. Lsg. auf 120° erhitzt, so dehydratisiert es sich u. liefert die Ketone II u. III u. den KW-stoff IV. Die Einführung des CH_3 in den Cyclohexankern begünstigt die Bldg. des KW-stoffes, denn das Rk.-Prod.

I $CH_3\cdot CH{<}^{CH_2-CH_2}_{CH_2-CH_2}{>}C(OH)-C(OH)(CH_3)_2$ II $CH_3\cdot CH{<}^{CH_2-CH_2-C(CH_3)_2}_{CH_2-CH_2-CO}$

III $CH_3\cdot CH{<}^{CH_2-CH_2}_{CH_2-CH_2}{>}C{<}^{CH_3}_{CO\cdot CH_3}$ IV $CH_3\cdot CH{<}^{CH_2-CH_2}_{CH_2-CH}{>}C\cdot C{<}^{CH_2}_{CH_3}$

besteht aus ca. 60% IV u. 40% II + III; ferner ist die Menge des II recht gering, höchstens $^1/_{10}$ der Gesamtketone. Die 3 Verbb. wurden rein isoliert durch Oximierung der Ketone, Abtrennung des IV durch Vakuumdest., Regenerierung der Ketone aus dem rohen Oxim u. fraktionierte Krystallisation der Semicarbazone aus absol. Alkohol. — *4-Methyl-1-isopropenylcyclohexen-(1)* (IV), $C_{10}H_{16}$, ist ident. mit dem $\Delta^{3,8(9)}$-p-Menthadien von Perkin u. Wallach (J. chem. Soc. [London] **97** [1910]. 1436). Kp.$_{14}$ 76°, Kp.$_{755}$ 183,5—185,5°, D.$^{24}_4$ 0,8679, n_D^{24} = 1,4957, M_D = 45,68 (ber. 45,25). Raman-Spektr. im Original. — *2,2,5-Trimethylcycloheptanon* (II), $C_{10}H_{18}O$, Kp.$_{12}$ 86—87°, D.$^{20}_4$ 0,8914, n_D^{20} = 1,4520, M_D = 46,56 (ber. 46,19), γ^{20} = 33,5 dyn/cm, Parachor = 414 (ber. 403,6). *Semicarbazon*, F. 200—201°, schwer lösl. in kaltem absol. Alkohol. *Oxim*, aus A. voluminöse Tafeln, F. 62°. II wird durch NaOBr nicht oxydiert. — *1,4-Dimethyl-1-acetylcyclohexan* (III), $C_{10}H_{18}O$, Kp.$_{12}$ 85°, D.$^{20}_4$ 0,8964, n_D^{20} = 1,4516, M_D = 46,30 (ber. 46,19), γ^{20} = 32 dyn/cm, Parachor = 407 (ber. 405,1). *Semicarbazon*, F. 156°, leicht lösl. in kaltem absol. Alkohol. *Oxim*, aus absol. A. Tafeln, F. 123°. III wird durch NaOBr bei 70° oxydiert zu $CHBr_3$ u. *1,4-Dimethylcyclohexancarbonsäure-(1)*, sirupöse Fl., Kp.$_{14}$ 135°; *Amid*, aus Bzl., F. 127—128°. — Die Raman-Spektren von II u. III wurden ebenfalls bestimmt. (C. R. hebd. Séances Acad. Sci. **204**. 733—36. 8/3. 1937.) Lindenbaum.

B. M. Bogosslowski und **W. S. Krassnowa**, *Über die Darstellung von tetramethoxylierten Diphensäuren.* Aus 2,3-Dimethoxy-6-aminobenzoesäure bzw. 2-Aminoveratrumsäure, erhalten nach C. **1930**. I. 57 aus Opiansäure, wurden die *3,3',4,4'*- u. die *5,5',6,6'-Tetramethoxydiphensäuren*, sowie ihre Anhydride dargestellt.

Versuche. *3,3',4,4'-Tetramethoxydiphensäure*, $C_{18}H_{18}O_8$, aus in Essigsäure bei 0° diazotierter 2,3-Dimethoxy-6-aminobenzoesäure durch Zers. der Diazoniumverb. mit Cu_2O u. Fällen des Prod. mit konz. HCl. Aus A., F. 175—176°. — Geht durch 2-std. Erhitzen mit Essigsäureanhydrid auf 120° in das *Anhydrid*, $C_{18}H_{16}O_7$, über; aus Eisessig, F. 172—173°. — *5,5',6,6'-Tetramethoxydiphensäure*, $C_{18}H_{18}O_8$, aus 2-Amino-

veratrumsäure analog der isomeren Verbindung. Aus A., F. 210,5—211,5°. — *Anhydrid*, $C_{18}H_{16}O_7$, aus Eisessig, F. 195,5—196°. (Chem. J. Ser. A. J. allg. Chem. [russ.: Chimitscheski Shurnal. Sser. A. Shurnal obschtschei Chimii] 7 (69). 1543—45. Mai 1937. Moskau, Textilinst.) Maurach.

H. H. Hodgson, *Ein Beitrag zur Chemie der Naphthalinderivate.* Zusammenfassender Vortrag über die Arbeiten von Hodgson u. Walker (C. **1934**. I. 45, 46, 2418, 2592; vgl. auch C. **1937**. I. 3325). (J. Soc. Dyers Colourists **52**. 369—73. Okt. 1936. Huddersfield, Technical College.) Ostertag.

S. W. Bogdanow und **I. I. Lewkojew**, *Die Einwirkung von Hydroxylamin auf einige Naphthalinderivate.* II. Früher begonnene Unterss. über die Einw. von salzsaurem Hydroxylamin auf Aminonaphtholsulfosäuren (vgl. C. **1935**. I. 2671) fortsetzend, haben Vff. sichergestellt, daß aus den 1-Amino-2-naphthol-6-, -7- u. -8-monosulfosäuren mit NH_2OH die 2-Nitroso-1-naphthol-6, -7- u. -8-sulfosäuren entstehen. Die Konst. der Nitrosoverbb. wurde durch Überführung in die entsprechenden Amine bewiesen.

Versuche. (Mit **W. W. Durmaschkina**.) *Ammoniumsalz der 2-Nitroso-1-naphthol-6-sulfosäure*, $C_{10}H_{10}O_5N_2S$, durch Eintragen von 2,57 g 1-Amino-2-naphthol-6-sulfosäure im Laufe 1 Stde. in eine sd. Lsg. von 2,1 g Hydroxylaminchlorhydrat in 200 ccm W. unter Zusatz von 2 ccm HCl konz. u. Einengen der Lsg. nach 30 Min. langem Kochen. Goldgelbe Nadeln. Gibt mit Fe-Salzen eine intensiv grüne Färbung. — *K-Salz*, $C_{10}H_6O_5NSK$, durch Fällen der Rk.-Lsg. mit KCl. — Geht bei der Red. mit $SnCl_2$ in konz. HCl in die 2-Amino-1-naphthol-6-sulfosäure, $C_{10}H_9O_4NS$, über. Farblose Nadeln. Die alkal. Lsg. färbt sich an der Luft grün. Gibt diazotiert mit Resorcin eine rotviolette Färbung. — *Ammoniumsalz der 2-Nitroso-1-naphthol-7-sulfosäure*, $C_{10}H_{10}O_5N_2S$, aus 2,57 g 1-Amino-2-naphthol-7-sulfosäure u. 1,74 g $NH_2OH \cdot HCl$ in 100 ccm W. ohne HCl-Zusatz nach vorst. angegebenem Verf. gelbe Nadeln, die sich beim Trocknen röten; ebenso das *K-Salz*, $C_{10}H_6O_5NSK$. Mit Fe-Salz Grünfärbung. — Durch Red. mit $SnCl_2$ in HCl entstand die 2-Amino-1-naphthol-7-sulfosäure. — *Ammoniumsalz der 2-Nitroso-1-naphthol-8-sulfosäure*, $C_{10}H_{10}O_5N_2S$, aus 2,4 g 1-Amino-2-naphthol-8-sulfosäure, $C_{10}H_9O_4NS$ (hergestellt durch reduktive Spaltung des Azofarbstoffes aus p-Nitrophenyldiazoniumsalz u. Croceinsäure) mit 1,74 g $NH_2OH \cdot HCl$ in 200 ccm W. u. 0,5 ccm HCl konzentriert. Gelbe Nadeln. Mit Fe-Salzen Grünfärbung. Gibt bei der Red. 2-Amino-1-naphthol-8-sulfosäure. (Chem. J. Ser. A. J. allg. Chem. [russ.: Chimitscheski Shurnal. Sser. A. Shurnal obschtschei Chimii] 7 (69). 1539—42. Mai 1937. Moskau, Chem.-techn. Inst. u. wissenschaftl. Kino-Photoinst.) Maurach.

Hans Eduard Fierz-David und **Emil Mannhart**, *Zur Kenntnis der 1-Amino-2-methylnaphthalin-4-sulfosäure.* Die Säure wurde durch Nitrieren von 2-Methylnaphthalin, Red. der Nitroverb. u. Verbacken des Aminbisulfats hergestellt. Die aus der diazotierten Säure erhältlichen Azofarbstoffe sind etwas gelber, etwas lichtechter u. egalisieren besser als die nichtmethylierten Produkte. Im Gegensatz zu diesen lassen sie sich nicht nachchromieren. Der Grund dafür ist folgender: Wie schon Rosenhauer (C. **1930**. I. 376) vermutet hat, tritt bei der Oxydation mit CrO_3 eine OH-Gruppe in o-Stellung zur Azogruppe. Das ist aber im vorliegenden Falle nicht möglich, da die o-Stellung bereits durch die Methylgruppe besetzt ist. Zum Beweis dafür, daß die Nachchromierung in der Tat in dem angegebenen Vorgang besteht, wurde nichtmethylierte diazotierte *Naphthionsäure* mit *1-Naphthol-5-sulfosäure* gekuppelt, der Azofarbstoff in Substanz mit CrO_3 behandelt u. das Oxydationsprod. mit $SnCl_2$ u. HCl reduziert. Dabei entstand ein Gemisch von *1-Amino-2-naphthol-4-sulfosäure* (I) u. *2-Amino-1-naphthol-5-sulfosäure.* Beide Säuren lieferten nämlich beim Diazotieren u. Kuppeln mit Resorcin die gleichen Azofarbstoffe, wie sie bei der Verwendung derselben, jedoch auf anderem Wege erhaltenen Sulfosäuren entstehen. Ferner ließ sich durch Behandeln von I mit HNO_3 u. dann mit Anilin das gleiche *4-Anilido-1,2-naphthochinon* vom F. 265° herstellen, das aus reiner 1,2-Naphthochinon-4-sulfosäure erhältlich ist.

Versuche. *1-Nitro-2-methylnaphthalin*, aus 2-Methylnaphthalin u. HNO_3 in Ggw. oder Abwesenheit von Eisessig, hellgelbe Nadeln oder Prismen, F. 81°. — *1-Amino-2-methylnaphthalin*, durch Red. des vorigen mit Fe oder mit $SnCl_2$, HCl u. Eisessig oder mit Zn-Staub u. NaOH, Nadeln, F. 31°. — *1-Acetylamino-2-methylnaphthalin*, aus dem vorigen u. Essigsäureanhydrid in Bzl., F. 188°. — *1-Amino-2-methylnaphthalin-4-sulfosäure*, durch 12-std. Verbacken des sauren Sulfats des vorvorigen im Vakuum bei 180°. — *Azofarbstoffe* durch Diazotieren der vorigen u. Kuppeln mit: *2-Naphthol*,

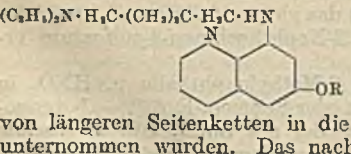
rot, Ausfärbung auf Wolle gelblichrot; *1-Naphthol*, dunkelbraun, auf Wolle gelborange bis braunorange; *R-Säure*, braunviolett, auf Wolle rot; *Chromotropsäure*, grauviolett, auf Wolle bordeauxrot; *1-Naphthol-5-sulfosäure*, dunkelrot, auf Wolle blaustichigrot; *Schäffer-Säure*, dunkelrot, auf Wolle rot; *Nevile-Winther-Säure*, rot, auf Wolle schwach blaustichigrot; *SS-Säure*, grauviolett, auf Wolle violett; *Acetyl-H-Säure*, violett, auf Wolle violett; *Phenylmethylpyrazolon* oder *p-Sulfophenylmethylpyrazolon*, gelborange, auf Wolle chromgelb. (Helv. chim. Acta **20**. 1024—40. 1/10. 1937. E. T. H., Chem.-Techn. Labor.) Nouvel.

Valentine Titoff, H. Müller und **T. Reichstein**, *Herstellung der Cumaron-3-carbonsäure und der Cumaronyl-3-essigsäure.* Im Anschluß an eine Beobachtung von Thimann (C. **1936**. I. 795), daß die Cumaronyl-2-essigsäure von Einfl. auf das Wachstum der Pflanzen ist, wurde festgestellt, daß die Cumaronyl-3-essigsäure ähnliche Eigg. besitzt. Zu ihrer Herst. wurde zunächst Cumarandion in o-Oxalophenoxyessigsäure umgewandelt. Aus dieser wurde durch Ringschluß Cumaron-2,3-dicarbonsäure u. daraus durch partielle CO_2-Abspaltung Cumaron-3-carbonsäure erhalten. Der Vers., aus letzterer nach dem Verf. von T. u. I. Reichstein (C. **1931**. I. 463) zur Cumaronyl-3-essigsäure zu gelangen, schlug fehl, da sich die Cumaronyl-3-glyoxylsäure nicht reduzieren ließ u. auch aus ihr kein Aldehyd erhältlich war. Dagegen konnte nach Arndt u. Eistert (C. **1935**. I. 1683) das Cumaron-3-carbonsäurechlorid in das Diazoketon u. dieses über das Amid oder den Ester in die Cumaronyl-3-essigsäure übergeführt werden.

Versuche. *o-Oxalophenoxyessigsäure*, $C_{10}H_8O_6$, durch Erhitzen von Cumarandion (erhältlich aus Isatin, gelb, F. 54°), Bromessigsäureäthylester u. Na-Äthylat. Tafeln, F. 198—200°. — *o-Oxalophenoxyessigsäuredimethylester*, $C_{12}H_{12}O_6$, aus der vorigen u. Diazomethan in Ä., Nadeln, F. 76—78°. — *Cumaron-2,3-dicarbonsäure*, $C_{10}H_6O_5$, aus dem vorigen u. Na in Ä., F. 259—260°. — *Cumaron-3-carbonsäure*, $C_9H_6O_3$, durch Erhitzen der vorigen auf 270°, Nadeln, F. 162°. — *Cumaron-3-carbonsäurechlorid* (I), aus der vorigen u. $SOCl_2$, F. 65°. — *Cumaronyl-3-glyoxalsäurenitril*, $C_{10}H_5O_2N$, aus I u. HCN in Ä., F. 142°. — *Cumaronyl-3-glyoxylsäureamid*, $C_{10}H_7O_3N$, durch Erhitzen des vorigen mit Eisessig u. HCl, Nadeln, F. 202—204°. — *Cumaronyl-3-glyoxylsäure*, $C_{10}H_6O_4$, durch Verseifen des vorigen mit NaOH, schwach gelbliche Nadeln, F. 125—126°, gibt mit Phenylhydrazin gelbliche Nadeln vom F. 194—196° u. beim Kochen mit Anilin keinen Aldehyd, sondern ein N-haltiges Prod. vom F. 116°. — *ω-Diazo-3-acetylcumaron* (II), aus I u. Diazomethan in Ä., gelbliche Nadeln, F. 118° unter Zersetzung. — *Cumaronyl-3-essigsäureamid*, $C_{10}H_9O_2N$, durch Erhitzen von II mit $AgNO_3$ u. NH_3. Blättchen, F. 190—191°. — *Cumaronyl-3-essigsäure*, $C_{10}H_8O_3$, durch Verseifen des vorigen mit KOH oder durch Behandeln von II mit Ag_2O u. A. u. anschließende Verseifung des Esters, Nadeln, F. 89—90°. (Helv. chim. Acta **20**. 883—92. 1/10. 1937. Zürich, Eidgenoss. Techn. Hochschule.) Nouvel.

T. Reichstein und **J. Baud**, *Eine Aufspaltung des Cumaronkerns.* Bei der Einw. einer Mg-Cu-Legierung auf *3-Bromcumaron* vom F. 36° (erhältlich aus Cumarin über Dibromcumarin, Cumarylsäure, Cumaron u. Dibromcumaron) in Ä. u. anschließende Behandlung mit CO_2 entsteht Cumaron-3-carbonsäure (vorst. Ref.) nur in Spuren. Das Rk.-Prod. besteht in der Hauptsache aus einem Öl vom $Kp._{12}$ 98°, das ähnlich wie Guajacol riecht u. vermutlich *o-Acetylenylphenol* ist. Es bildet ein *p-Nitrobenzoat* ($C_{15}H_9O_4N$) vom F. 107—108°. (Helv. chim. Acta **20**. 892—94. 1/10. 1937. Zürich, Eidgenoss. Techn. Hochschule.) Nouvel.

O. Ju. Magidsson und **A. L. Midshojan**, *Das Gebiet der Chinolinverbindungen als Vorkommen von Heilmitteln. V. Anästhetica der 6-Alkoxy-8-aminochinolinreihe.* (IV. vgl. C. **1936**. II. 2371 [**1935**. II. 1713].) Die pharmakol. Unters. von Chinolinverbb. auf ihre anästhet. Wrkg. ließ als bes. wertvoll die in 6-Stellung alkoxylierten Derivv. des 8-(Diäthylamino-2,2-dimethylpropyl)-aminochinolins erkennen (nebenstehende Formel) (Bovet, C. **1932**. I. 248). In vorliegender Arbeit werden Verss. zur Darst. von Verbb. des gleichen Typus beschrieben, die in der Absicht, durch Einführung von längeren Seitenketten in die 6-Stellung zu bes. wirksamen Präpp. zu gelangen, unternommen wurden. Das nach dem abgeänderten (III. Mitt.; C. **1934**. I. 3212) Verf. von Fourneau u. Mitarbeitern (C. **1933**. II. 99) dargestellte Bromhydrin des 2,2-Dimethylpropandiols-1,3 wurde durch Erhitzen mit Diäthylamin in das 1-Diäthylamino-2,2-dimethylpropan-3-ol u. dieses mittels HBr in das Bromhydrat des 1-Diäthyl-



amino-2,2-dimethyl-3-brompropans (I) übergeführt, welches sodann bei den Kondensationsverss. mit 6-Alkoxy-8-aminochinolin (I. Mitt. C. **1933**. II. 1685, geringe Abweichungen von den dort gegebenen Angaben vgl. Original) Verwendung fand. Es zeigte sich, daß die Rk. nur mit den niedrigen Homologen der letzteren Verb. glatt verläuft. So gelang die Kondensation, wenn R = Äthyl, Propyl, Butyl u. Benzyl (vgl. Formel) war; die Herst. von Octyl-, aber auch Allylderivv. dagegen mißglückte. Die Prüfung der erhaltenen Verbb. an der Hornhaut des Kaninchens ergab, daß dieselben in ihrer pharmakol. Wrkg. dem Percain nahe stehen u. daß im bes. bei Vergrößerung von R gleichzeitig mit der anästhet. auch die tox. Wrkg. etwas abnimmt.

Versuche. *1-Diäthylamino-2,2-dimethyl-3-brompropan* (I), $C_9H_{20}NBr$, aus 50 g 65%ig. HBr u. 14 g HBr-Salz des 1-Diäthylamino-2,2-dimethylpropanols (erhalten durch 30-std. Erhitzen von 2,2-Dimethyl-1,3-propandiolbromhydrin mit Diäthylamin in Ggw. von NaJ auf 160—170°) durch 8-std. Erhitzen auf 150° u. Behandlung des Rk.-Prod. mit absol. Äthylalkohol. — *6-Äthoxy-8-(1-γ-diäthylamino-β,β-dimethylpropyl)-aminochinolin*, $C_{20}H_{31}ON_3$, durch 40-std. Erhitzen von 30 g des Bromhydrats von I mit 20 g 6-Äthoxy-8-aminochinolin u. der zur Lsg. hinlänglichen Menge absol. A. auf 140°. Reinigung über das HCl-Salz. Kp.$_{-}$ 193—198°. — *Dichlorhydrat* aus A., F. 205—207°, Zers. — *6-Propyloxy-8-(γ-diäthylamino-β,β-dimethylpropyl)-aminochinolin*, $C_{21}H_{33}ON_3$, nach vorst. beschriebenem Verf. aus I u. 6-Propyloxy-8-aminochinolin (F. 42—43°). Kp.$_{1,5}$ 199—204°. *Dichlorhydrat*, F. 214—217°, Zers. — *6-Butyloxy-8-(γ-diäthylamino-β,β-dimethylpropyl)-aminochinolin*, $C_{22}H_{35}ON_3$, aus I u. Butyloxy-8-aminochinolin (F. 55,5—56°). Kp.$_2$ 206—212°. — *Dichlorhydrat*, $C_{22}H_{37}ON_3Cl_2$, F. 218—220°, Zers. — Beim Vers. I mit 6-Octyloxy-8-aminochinolin (Kp.$_1$ 212—216°) nach dem bei der Darst. der vorst. Verbb. erprobten Verf. zu kondensieren, bildete sich ein dunkles Harz, aus dem durch umständliche Reinigung das 6-Octyloxy-8-aminochinolin zurückgewonnen wurde. — *6-Benzyloxy-8-nitrochinolin*, $C_{16}H_{12}O_3N_2$, aus 30 g 6-Oxy-8-nitrochinolin u. 28 g Benzylbromid durch 20-std. Erhitzen mit 9 g KOH in 115 ccm A. auf 100°. Aus A. F. 104°. — *6-Benzyloxy-8-aminochinolin*, $C_{16}H_{14}ON_2$, durch Red. vorst. Verb. mit Na_2S in A. unter Zusatz von NH_4Cl. Isolierung über das Chlorhydrat, F. 69—70°. — *Chlorhydrat*, $C_{16}H_{15}ON_2Cl$, ziegelrote Krystalle, F. 226—227°. — *6-Benzoyl-8-(γ-diäthylamino-β,β-dimethylpropyl)-aminochinolin*, $C_{25}H_{33}ON_3$, aus I u. vorst. Amin. Das Rk.-Prod. wurde nacheinander mit verd. HCl u. 20%ig. NaOH behandelt, ausgeäthert u. die äther. Lsg. destilliert. Die Fraktion, Kp.$_2$ 230—238°, wurde zur Abscheidung von Benzyloxyaminochinolin mit HCl-haltigem absol. A. versetzt u. aus der alkoh. Lsg. das Kondensationsprod. als Dichlorhydrat mit absol. Ä. ausgefällt, F. 195—198°. — *6-n-Hexyloxy-8-nitrochinolin*, $C_{15}H_{18}O_3N_2$, durch 15-std. Kochen von 10 g 6-Oxy-8-nitrochinolin u. 5 g Bromhexyl mit 3 g KOH in 35 ccm Alkohol. Aus Bzl., F. 68,5—69°. (Chem. J. Ser. A. J. allg. Chem. [russ.: Chimitscheski Shurnal. Sser. A. Shurnal obschtschei Chimii] 7 (69). 1557—63. Mai 1937. Moskau, Chem.-pharmazeut. Inst.) MAURACH.

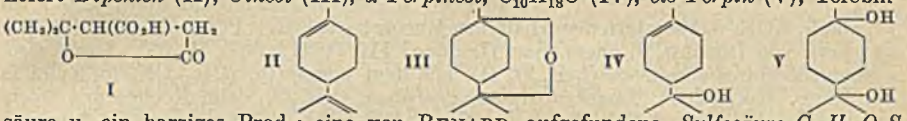
W. S. Reich und **A. F. Damansky**, *Beitrag zum Studium der Konstitution der Stärke. I. Die Frage der Einheitlichkeit der natürlichen Stärke.* Vff. beleuchten zunächst eingehend die verschied. Auffassungen, die auf dem Gebiet des Stärkeabbaus, des Amylopektins u. der Amylose herrschen, u. vielerlei Widersprüche enthalten. Es wurden Verss. angestellt, um die Beziehungen zwischen natürlicher Stärke, Amylopektin u. Amylose zu klären. Veresterungsverss. sind bes. geeignet, charakterist. Körper zu liefern, u. ferner durch die Zahl der eingetretenen Säurereste Aufschlüsse über freie Gruppen zu geben. Löslichkeit der Ester in organ. Lösungsmitteln erlaubt Abtrennung u. Reinigung. Es wird jedoch darauf hingewiesen, daß die bisher verwendeten Methoden zur Veresterung von Stärke wenig geeignet erscheinen müssen, u. immer nur Prodd. lieferten, die nach der Verseifung das Ausgangsmaterial mit allen seinen bes. Eigg. nicht zurückzuliefern vermochten. Die verschied. in der Literatur bekanntgewordenen Arbeiten über Veresterung von Stärkeprodd. werden eingehend erörtert. Es wurden bes. Methoden ausgearbeitet, die eine Veresterung unter möglichst milden Bedingungen gestatten. Es werden z. B. 3 g Stärkemehl (8 Stdn. bei 80° über P_2O_5 getrocknet) mit 75 g getrocknetem Pyridin 24 Stdn. auf 78—80° erwärmt; dann wird das Acetylierungsmittel (Essigsäureanhydrid) unter Rühren eingetragen. Nach beendeter Umsetzung (70—300 Stdn.) wird auf 0° gekühlt, u. mit A.-Ä.-Gemisch gefällt. Es wurde gefunden, daß hierbei quantitativ ein Gemisch von 2 Estern entsteht, nämlich ein Diacetat $[C_6H_8O_5(CH_3CO)_2]_x$ u. ein Triacetat $[C_6H_7O_5(CH_3CO)_3]_x$, wovon der erstere den weitaus größten Teil darstellt. In der Ausgangssubstanz sind demgemäß 2 Oxy-

gruppen je Einheit $C_6H_{10}O_5$ frei. Erst bei schärferen Veresterungsmethoden erhält man den Triester in größerer Menge. Eine dritte Oxygruppe ist demnach schwerer zu verestern, oder muß erst in Freiheit gesetzt werden. Da jedoch auch diese Veresterungsbedingungen bes. durch die lange Durchführungszeit noch zu grobe Ergebnisse darstellen, wurde ein Verf. ausgearbeitet, das sich bei Acetylierung, Benzoylierung u. Cinnamylierung sehr gut bewährte, ohne daß dabei die Ausgangssubstanz stark verändert wird. Setzt man zu 20 g Pyridin bei —20° 10 g Acetylchlorid von —20°, so kryst. ein Additionsprod., das bei niederer Temp. abgesaugt u. mit Ä. gewaschen werden kann: $C_6H_5N \cdot Cl \cdot COCH_3$. Eine Lsg. dieses Prod. in Pyridin läßt man bei tiefer Temp. (—20°) auf getrocknetes Stärkemehl einwirken, u. steigert die Temp. langsam auf etwa 78—80°. Das hierbei entstehende Estergemisch läßt sich quantitativ trennen; man erhält auch hierbei allg. Ester $[C_6H_8O_5(Ac)_2]_X$ u. Triester $[C_6H_7O_5(Ac)_3]_X$. Aus den Ausbeuten kann geschlossen werden, daß in Kartoffelstärke 82% Substanz pro Einheit $C_6H_{10}O_5$ 2 freie Oxygruppen vorhanden sind, während 16% 3 freie leicht acetylierbare Gruppen aufweisen müssen. Die Verseifung des Esters der Substanz mit 2 freien Oxygruppen $[C_6H_8O_5(Ac)_2]_X$ liefert einen Körper mit den Eigg. der natürlichen Stärke zurück; dieses Prod. wird als *Amylogen* bezeichnet. Die Verseifung des Triesters liefert eine Substanz mit anderen Eigg., die als *Amylon* bezeichnet wird. Acetylierung des Diesters führt zum Triester; dieser ergibt dann bei der Verseifung gleichfalls Amylon. Die Einführung einer dritten Acylgruppe bedingt damit zugleich eine Veränderung des Amylogens als dem Hauptbestandteil u. Grundstoff der Stärke. Über die Beziehungen von Amylose u. Amylopektin zu diesen Substanzen vgl. ausführliche Erörterungen im Original. Das Verseifungsprod. des Triesters ist ganz offenbar ident. mit Amylose, die aus der Grundsubstanz der Stärke unter Freiwerden einer dritten Oxygruppe entstanden ist. Das Verseifungsprod. des Diesters entspricht demnach (u. auch in seinen Eigg.) dem Ausgangsprod., also der Stärkegrundsubstanz, das auch als Amylopektin bezeichnet wird. Um Verwechslungen zu vermeiden, wird vorgeschlagen, die Grundsubstanz der natürlichen Hefe als Amylogen (mit 2 OH-Gruppen), u. die daraus als erstes Abbauprod. unter Infreiheitsetzung einer 3. Oxygruppe hervorgehende Substanz Amylon (statt Amylose) zu bezeichnen. Es ließ sich mit Hilfe der milden Estermethoden zeigen, daß 84% der natürlichen Kartoffelstärke als Amylogen u. 16% als Amylon vorliegen. Die gleichen Vers.-Reihen wurden mit Benzoyl- u. Cinnamylderivv. durchgeführt, wobei völlig gleichartige Ergebnisse wie bei der Acetylierung erhalten wurden. Die Veresterung von Maisstärke verlief durchaus in gleicher Weise unter Bldg. von Di- u. Triestern. Der Geh. an Amylon beträgt hier jedoch nur 6%. Nach Angabe der Vff. werden damit die sehr unklaren Beziehungen zwischen Stärke u. den ersten Abbauprodd. endgültig festgelegt; zugleich ist die Einheitlichkeit der Stärke aus Kartoffeln u. auch aus Mais bewiesen. (Bull. Soc. Chim. biol. **19**. 158—89. 1937. Paris, Inst. f. physikal.-chem. Biologie.) HEYNS.

W. S. Reich und **A. F. Damansky**, *Beitrag zum Studium der Konstitution der Stärke.* II. *Über die Beziehungen zwischen natürlicher Stärke und den mit „Amylopektin" und „Amylose" bezeichneten Substanzen, sowie über die Einwirkung von Wasser auf die Stärke.* Es wurde festgestellt (vgl. vorst. Ref.), daß Kartoffelstärke zu 82% aus einer Substanz, genannt *„Amylogen"* (mit zwei freien Hydroxylgruppen je $C_6H_{10}O_5$) u. zu 16% aus *„Amylon"* (mit 3 freien Hydroxylgruppen je $C_6H_{10}O_5$) zusammengesetzt ist. Der Ester des Amylogens $[C_6H_8O_5 \cdot (Acy)_2]_X$ liefert bei geeigneter Behandlung eines Triester $[C_6H_7O_5(Acy)_3]_X$, der durch Verseifung eine Substanz mit den Eigg. des Amylons ergibt, während durch Verseifung des Diesters Amylogen zurückerhalten wird. Zur Veresterung wurden bes. milde Bedingungen ausgearbeitet, die auch bei der Unters. der Stärkeabkömmlinge angewendet wurde, die unter den Bezeichnungen *„Amylopektin"* u. *„Amylose"* bekannt sind. Hierbei wurde gefunden, daß die bisher als Amylopektin bezeichnete Substanz aus Amylogen besteht, dem je nach Art der Darst. mehr oder weniger Amylon beigemischt ist. Amylose (nach GATIN oder SAMEC dargestellt) hingegen besteht in ihrem Aufbau quantitativ aus Amylon. Häufig wird die Bezeichnung auch für ganz anders geartete Prodd. mit verschied. Eigg. verwendet. In weiteren Unterss. konnten Vff. zeigen, daß Amylon aus Amylogen durch Umformung gebildet wird. Bei diesem Vorgang entsteht je Einheit $C_6H_{10}O_5$ eine neue (dritte) veresterbare Oxygruppe, die wahrscheinlich durch hydrolyt. Abspaltung freigelegt wird. Diese Umformung erfolgt bereits durch die Einw. von heißem W. auf Amylogen; ein Überschuß an $H^{\cdot}$- oder OH'-Ionen beschleunigt diesen Vorgang. Ferner konnte gezeigt werden, daß der geringe Anteil von 16% an Amylon bei der

Darst. des Präp. gebildet wird. Aus den Ergebnissen dieser Verss. wird abgeleitet, daß die Stärke aus Kartoffeln u. auch aus Mais prakt. quantitativ aus Amylogen aufgebaut ist. Ausführliche experimentelle Einzelheiten über Darst. u. Veresterung von „Amylopektin" u. „Amylose" (Acetylierung, Cinnamylierung u. Benzoylierung), sowie den Einfl. von W. auf natürliche Stärke u. Amylopektin vgl. im Original. Weitere umfangreiche Verss. wurden über die Gelbldg. von Stärke ausgeführt. Die Gelbldg. trat mit natürlicher Stärke, Amylopektin, Amylogen (aus Verseifung des Diesters erhalten) ein, während das Phänomen mit Amylon nicht beobachtet werden konnte. (Bull. Soc. Chim. biol. **19**. 357—91. 1937. Paris, Inst. f. physikal.-chem. Biologie.) HEYNS.

Fr. Fichter und **Guido Schetty**, *Die elektrochemische Oxydation des Pinens.* (Vgl. C. **1937**. II. 760.) Die Elektrooxydation von Terpentinöl ist von RENARD (1880) untersucht worden; die Angaben sind wegen fraglicher Reinheit des Ausgangsmaterials u. fehlerhafter Vers.-Anordnung überholt. Vff. erhielten bei der Elektrooxydation einer Emulsion von Pinen in verd. H_2SO_4 (unter Zusatz von Invadin B) HCO_2H, *Terebinsäure*, $C_7H_{10}O_4$ (I; Prismen aus W., F. 174°; $AgC_7H_9O_4$) u. *p-Cymol*. Die an die Verss. von RENARD angepaßte Elektrooxydation von Pinen in 50%ig. alkoh. H_2SO_4 liefert *Dipenten* (II), *Cineol* (III), *α-Terpineol*, $C_{10}H_{18}O$ (IV), *cis-Terpin* (V), Terebin-



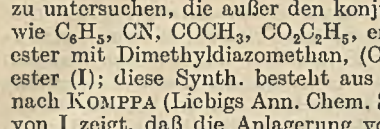
säure u. ein harziges Prod.; eine von RENARD aufgefundene *Sulfosäure* $C_{12}H_{24}O_7S$ wurde als aus A. u. H_2SO_4 entstandene *Äthylschwefelsäure* erkannt u. als $Ba(C_2H_5O_4S)_2 + 2\,H_2O$ analysiert. — *Dipententetrabromid*, $C_{10}H_{16}Br_4$, Blättchen aus Chlf. + PAe., F. 123°. *Verb. von Cineol mit Tetrajodpyrrol*, gelbgrüne Krystalle, F. 112° (Zers.). *α-Terpineolnitrosochlorid*, $C_{10}H_{18}O_2NCl$, Krystalle aus verd. Methanol, F. 108°. *Carbanilsäureester des α-Terpineols*, F. 111—113°. *Terpinhydrat*, $C_{10}H_{20}O + H_2O$, Krystalle aus W., F. 112—115°. (Helv. chim. Acta **20**. 1304—08. 1/10. 1937. Basel, Anstalt f. anorgan. Chemie.) OSTERTAG.

Georges Dupont und **Victor Desreux**, *Spektrographische und chemische Untersuchung einiger aliphatischer Terpene.* I. *Myrcen und seine Hydrierungsprodukte.* In einer aus Lemongrasöl gewonnenen Handelsprobe wird mittels chem. Methoden u. Anwendung des Ramaneffektes die Anwesenheit von viel *β-Myrcen* festgestellt. Der reine Stoff hat die Konstanten: $Kp._{25}$ 72—73°, $d^{20}_4 = 0{,}791$ u. $n_D^{21} = 1{,}470$. Durch weitere Anwendung chem. Methoden u. der Ramanspektren wird der Verlauf der Hydrierung des β-Myrcens eingehend verfolgt. Die Hydrierung mit Na u. A. verläuft nicht unter ausschließlicher Addition der H-Atome in 1,4 Stellung, sondern nebenher entsteht das *Dimethyl-2,6-octadien-2,6*. Die katalyt. Hydrierung mit Pd-Schwarz oder Raneynickel verläuft ähnlich unter überwiegender Bldg. von Methylgeraniolen. Allerdings wird die endständige Doppelbindung mit Pd zu 25%, mit Ni sogar zu 37% abgesättigt. Eine ausschließliche 1,2-Addition bei der katalyt. Hydrierung konjugierter Systeme findet nicht statt. Die Hydrierung mit einem nach ADAMS dargestellten Pt-Katalysator liefert unter Aufnahme von 2 H_2 des konjugierten Syst. das Tetrahydroderiv. ohne Zwischenbldg. einer Dihydrostufe, was in entsprechender Weise auch bei dem Methylgeraniolen beobachtet wird. Dies Ergebnis ist um so bemerkenswerter, als das Tetrahydromyrcen einer weiteren Hydrierung unter obigen Bedingungen Widerstand leistet. (Bull. Soc. chim. France [5] **4**. 422—35. März 1937.) E. MÜLLER.

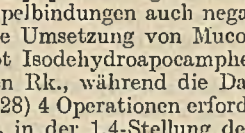
J. H. de Wilde, *Über die Dampfdrucke des Camphers.* Für die Verss. wurde ein 2-mal aus 40% Alkohol umkryst. u. dann 3-mal im Hochvakuum sublimierter Campher verwendet. Der korr. F. ergab sich zu 179,5°. Die Sublimationsdrucke des festen Camphers gehorchen der Formel $\log p = -52{,}1\,(2652{,}1/T) + 7{,}4382$; die Dampfdrucke des fl. der Formel $\log p = -(2318{,}5/T) + 6{,}7046$ (T = Grad absol korr.). Die Verdampfungs- u. Sublimationswärme berechnen sich zu $Q_{sg} = 12{,}12$, $Q_{lg} = 10{,}60$; daraus die Schmelzwärme zu 1,52. Der Tripelpunkt liegt bei 453,2° absol. u. 385,8 mm. Als mol. Gefrierpunktserniedrigung ergibt sich $\Delta T = 411{,}1$ u. für den Kp. 480,6° absolut. Die erhaltenen Werte weichen etwas von älteren Messungen von RAMSAY u. YOUNG, von STEZNERS u. von VANSTONE ab. (Z. anorg. allg. Chem. **233**. 411—14. 27/8. 1937. Amsterdam, Univ., Anorgan. Chem. Labor.) THILO.

P. C. Guha und **D. K. Sankaran**, *Synthetische Versuche in der Camphanreihe.* III. Mitt. *Eine neue Methode zur Synthese von Isodehydroapocamphersäure und Δ^4-Cyclo-*

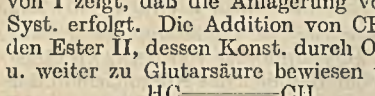
pentendicarbonsäure-(1,3). (II. vgl. C. **1937**. I. 4514.) Die Addition von aliphat. Diazoverbb. an ungesätt. Systeme ist bisher nur an KW-stoffen untersucht worden. Es erschien wünschenswert, auch die Addition von CH_2N_2 u. analogen Verbb. an Systeme zu untersuchen, die außer den konjugierten Doppelbindungen auch negative Gruppen, wie C_6H_5, CN, $COCH_3$, $CO_2C_2H_5$, enthalten. Die Umsetzung von Muconsäurediäthylester mit Dimethyldiazomethan, $(CH_3)_2CN_2$, gibt Isodehydroapocamphersäurediäthylester (I); diese Synth. besteht aus einer einzigen Rk., während die Darst. der Säure nach KOMPPA (Liebigs Ann. Chem. **368** [1909]. 128) 4 Operationen erfordert. Die Bldg. von I zeigt, daß die Anlagerung von $(CH_3)_2CN_2$ in der 1,4-Stellung des konjugierten Syst. erfolgt. Die Addition von CH_2N_2 an Muconsäureester verläuft analog u. liefert den Ester II, dessen Konst. durch Oxydation der entsprechenden Säure zum Glykol III u. weiter zu Glutarsäure bewiesen wurde. — *Muconsäurediäthylester*, aus Adipinsäure



I



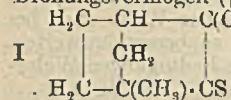
II



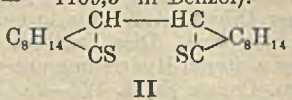
III

durch Umsetzung mit PCl_5 u. Br auf dem W.-Bad, Behandeln mit absol. A., Eintragen des entstandenen α,α'-Dibromadipinsäurediäthylesters in sd. alkoh. KOH, u. Verestern der erhaltenen Muconsäure mittels PCl_5 u. A. (Modifikation des Verf. von INGOLD, J. chem. Soc. [London] **119** [1921]. 967). F. 62°. *Isodehydroapocamphersäurediäthylester*, $C_{13}H_{20}O_4$ (I), aus dem vorigen u. $(CH_3)_2CN_2$ in Xylol in der Kälte. Kp.$_{100}$ 200°. *Isodehydroapocamphersäure*, $C_9H_{12}O_4$, beim Kochen des Esters mit wss.-methylalkoh. KOH. Tafeln aus W., F. 208—209°. Läßt sich mit Na-Amalgam nicht zu Apocamphersäure reduzieren. *Anhydrid*, $C_9H_{10}O_3$, aus der Säure u. $CH_3 \cdot COCl$ auf dem W.-Bad. Krystalle aus PAe., F. 193—195°. — *Δ⁴-Cyclopentendicarbonsäure-(1,3)-diäthylester*, $C_{11}H_{16}O_4$ (II), aus Muconsäurediäthylester u. äth. CH_2N_2-Lösung. Kp.$_{80}$ 185—188°. *Δ⁴-Cyclopentendicarbonsäure-(1,3)*, $C_7H_8O_4$, aus dem Ester u. 10%ig. KOH auf dem W.-Bad. Krystalle aus W., F. 160—161°. Liefert bei Oxydation mit $KMnO_4$ in Aceton bei Ggw. von $MgSO_4$ in der Kälte u. weiterer Oxydation des entstandenen amorphen Glykols III mit CrO_3 u. wss. H_2SO_4 Glutarsäure, F. 97—98°. (Ber. dtsch. chem. Ges. **70**. 2109—12. 6/10. 1937. Bangalore, Indian Inst. of Science.) OG.

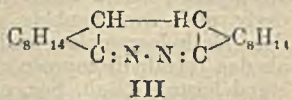
Dines Chandra Sen, *Studien in der Campherreihe. IV. Synthese von Thiofenchon und zwei isomeren Bisthiocamphern und ihren Derivaten.* (III. vgl. C. **1937**. I. 1952.) Das bereits von RIMINI [1909] dargestellte Thiofenchon (I) gibt mit Semicarbazid u. $NH_2 \cdot OH$ die entsprechenden Fenchonderivv. u. liefert bei der Red. mit Al-Amalgam Thiofenchol. — l- u. d,l-Bisthiocampher entstehen bei der Einw. von J auf die Na-Derivv. der entsprechenden Thiocampher in Benzol. Das von ODDO (Gazz. chim. ital. **41** [1911]. 126) zur Darst. von Dicampher angewandte Verf. — Einw. von Na oder Mg auf α-Bromcampher — läßt sich nicht auf die Thiocampherreihe übertragen, weil die α-Bromthiocampher nicht rein erhalten werden können. Andererseits gibt Na-Campher mit J in sd. Bzl. α-Jodcampher statt Dicampher. Die Bisthiocampher geben mit $NH_2 \cdot OH$ Dioxime mit N_2H_4 Azine (III) u. sind deshalb als II zu formulieren. Red. mit Al-Amalgam führt zu d,l-Bisthioborneol. l-Bisthiocampher hat ein sehr hohes Drehungsvermögen ($[M]_D^{30}$ = —1109,5° in Benzol).



I



II



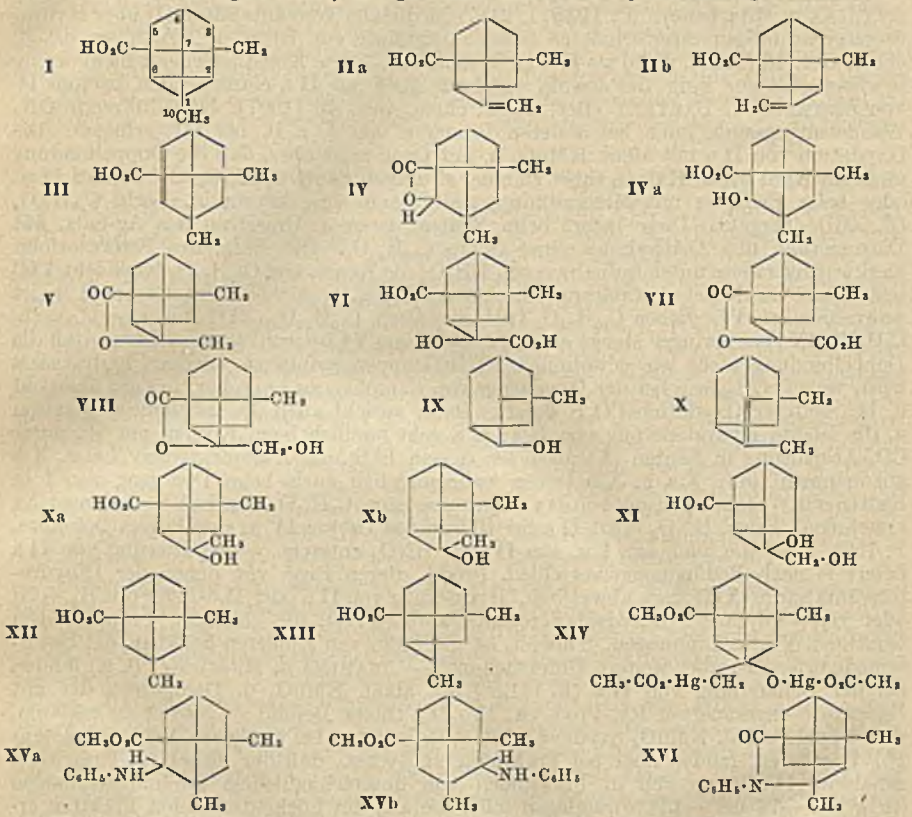
III

Versuche. *Thiofenchon*, $C_{10}H_{16}S$ (I), beim Einleiten von HCl u. H_2S in eine alkoh. Lsg. von frisch dest. Fenchon. Rotes, campherartig riechendes Öl. Kp.$_5$ 92°, Kp.$_{762}$ 215—216°. Gibt mit $NH_2 \cdot OH + HCl$ in Pyridin *Fenchonoxim*, $C_{10}H_{17}ON$, F. 159°, mit salzsaurem Semicarbazid in A. *Fenchonsemicarbazon*, $C_{11}H_{19}ON_3$, F. 172°. *Thiofenchol*, $C_{10}H_{18}S$, durch Red. von I mit Al-Amalgam u. feuchtem Äther. Farbloses Öl. Kp.$_5$ 95°, Kp.$_{762}$ 216—220°. Entfärbt Br-, J- u. $KMnO_4$-Lsg. in der Kälte. — *l-Bisthiocampher*, $C_{20}H_{30}S_2$ (II). Man kocht l-Thiocampher mit $NaNH_2$ in Bzl., bis die rote Farbe des Thiocamphers verschwunden ist u. fügt dann tropfenweise J u. Bzl. zu. Orange Tafeln aus A., F. 180°, $[\alpha]_D^{30}$ = —332,1° in Benzol. Gibt mit $NH_2 \cdot OH + HCl$ in Pyridin bei 100° *l-Dicampherdioxim*, $C_{20}H_{32}O_2N_2$ (Nadeln aus A., F. 197°), mit $N_2H_4 + H_2O$ in A. *Dicamphanazin*, $C_{20}H_{30}N_2$ (III), Nadeln aus A., F. 200° (Zers.), *Pikrat*, $C_{20}H_{30}N_2 + C_6H_3O_7N_3$, Nadeln, F. 200° (Zers.). *d,l-Bisthiocampher* (II), analog aus d,l-Thiocampher. F. 164°. *d,l-Dicampherdioxim*, Nadeln aus A., F. 199°

(Zers.). *Diazin* (III), F. 176°. — *d,l-Bisthioborneol*, $C_{20}H_{34}S_2$, aus d,l-II u. Al-Amalgam in feuchten Äther. Nadeln aus A., F. 143°. — Lsgg. von I, l-II u. l-Thiocampher in Bzl. zeigen ein Absorptionsband mit Maximum bei 4950 Å, das offenbar für die CS-Gruppe der cycl. Thioketone charakterist. ist. (J. Indian chem. Soc. **14**. 214—18. April 1937. Calcutta, Univ. Coll. of Science and Technology.) OSTERTAG.

Heinrich Steiger und **H. Rupe**, *Über Teresantalsäure und Isoteresantalsäure.* Nach ASAHINA u. Mitarbeitern (C. **1935**. I. 2187) ist die aus Teresantalsäure (I) über Hydrobromteresantalsäureester erhaltene Isoteresantalsäure von RUPE u. TOMI (Ber. dtsch. chem. Ges. **49** [1916]. 2563) als II a zu formulieren. Diese Konst. erscheint nicht streng bewiesen; die zur Bldg. des sowohl aus I wie auch aus II a entstehenden Lactons IV von SEMMLER u. BARTELT (Ber. dtsch. chem. Ges. **40** [1907]. 4465) führende OH-Wanderung könnte auch bei anderen Isomeren von I, z. B. bei III, erfolgen. Die Oxydation von II a mit alkal. $KMnO_4$ u. mit Ozon zeigt aber, daß die Doppelbindung nicht im Kern liegt. $KMnO_4$ führt zu einer sirupösen Säure $C_{10}H_{14}O_5$, die bei der Dest. oder beim Erhitzen mit Mineralsäuren teilweise in eine krystallin. Verb. $C_{10}H_{12}O_4$ (F. 203°) übergeht. Diese liefert beim Neutralisieren u. Umsetzen das Ag-Salz, mit Diazomethan den Diäthylester einer Säure $C_{10}H_{14}O_5$. Die Bldg. des Esters erfolgt merkwürdigerweise unter Aufnahme von 1 H_2O; die Konst. von $C_{10}H_{12}O_4$ (vielleicht VII) bedarf also noch der Aufklärung. Die Säure $C_{10}H_{14}O_5$ enthält kein Carbonyl u. ist wahrscheinlich VI. Neben $C_{10}H_{14}O_5$ tritt eine Verb. $C_{10}H_{14}O_3$ (VIII ?) u. eine fl. Verb. $C_8H_{14}O$ (IX ?) in geringer Menge auf. Die Bldg. von VI ist wohl so zu erklären, daß die Doppelbindung nicht wie gewöhnlich 2 OH-Gruppen aufnimmt, sondern hydratisiert wird, wobei $:CH_2$, wie bei der Oxydation von Camphen zu Campher, in CH_3 übergeht u. bei weiterer Oxydation CO_2H liefert. Dafür spricht auch die langsame Oxydation u. die leichte Hydratisierung von II a; II a geht nämlich beim Kochen mit W. unter CO_2-Abspaltung in Santen (X) über, bei dessen Bldg. die Zwischenstufen X a u. X b anzunehmen sind. X a u. X b treten wahrscheinlich auch beim Übergang von I in Santen auf. — Ozonspaltung von II a liefert eine Säure $C_9H_{14}O_4$, für die Vff. die Konst. XI annehmen. Konz. HNO_3 führt II a bei 100° in das Lacton IV u. eine Polycarbonsäure, F. 150°, über, die auch aus I u. aus IV mit HNO_3 entsteht. — Hydrierung von II a liefert je nach Bedingungen verschied. Prodd., deren Eigg. von denen der Dihydroteresantalsäure (XII) stark abweichen. Hydrierung von II a oder II a-Ester mit H_2 + Ni oder H_2 + Pd liefert Dihydroisoteresantalsäure (XIII); die einzelnen Präpp. zeigen verschied. FF. u. Drehungen. Theoret. ist die Bldg. von Isomeren denkbar, die Unterschiede erfordern aber weitere Untersuchung. — ASAHINA u. Mitarbeiter (l. c.) fanden bei der Behandlung von II a (F. 141,5°) mit alkal. $KMnO_4$ u. Dampfdest. des mit Essigsäure angesäuerten Rk.-Prod. ca. 15% I. Dieser Befund ist schwer zu erklären, weil I durch alkal. $KMnO_4$ oxydiert wird. Vff. konnten bei ähnlichen Verss. höchstens 1% I isolieren, fanden aber bei Fraktionierungsverss., daß der bisher für einheitlich gehaltene II a-Ester sich in Fraktionen von unterschiedlichem Drehungsvermögen ($[\alpha]_D^{20}$ = —74 bis —133,5°) zerlegen läßt; die aus der höchstdrehenden Fraktion erhaltene Säure II a hat F. 137° (statt 141,5°) u. $[\alpha]_D^{20}$ = —150,8° (statt —127,58°); die Säure aus der ca. 7% des Rohesters betragenden —74°-Fraktion hat F. 144° u. $[\alpha]_D^{20}$ = —96,41° u. läßt bei der Oxydation mit $KMnO_4$ ca. 25% I zurück. Die Verss. zeigen, daß die nach RUPE u. TOMI dargestellte II a kaum mehr als ca. 1% I enthalten haben kann. Zur chem. Trennung des Isomeren wurde versucht, II a-Ester nach BALBIANO (Ber. dtsch. chem. Ges. **48** [1915]. 394 u. früher) mit Hg-Acetat zu behandeln, wobei II a-Ester als Allylderiv. eine Acetomercuriverb. liefern sollte. Tatsächlich liefert nicht völlig reiner II a-Ester mit Hg^{II}-Acetat in 50%ig. Essigsäure neben wenig $HgOCOCH_3$ eine krystallin. Verb., wohl XIV, die bei der Hg-Abspaltung völlig reine Säure II a liefert. Die Rk. mit Hg^{II}-Acetat beweist außerdem die Ggw. einer Allylgruppe u. damit einer Doppelbindung außerhalb des Rings. Bei der Bldg. von XIV wird wohl prim. H_2O an die Doppelbindung angelagert, worauf der entstandene Oxyester mit Hg^{II}-Acetat unter Abspaltung von 2 Mol Essigsäure reagiert. Damit steht im Einklang, daß I-Ester trotz Fehlens einer Doppelbindung ebenfalls mit Hg^{II}-Acetat reagiert; man erhält neben Hg^{I}-Acetat eine Säure $C_{12}H_{18}O_5Hg$ (F. 210°) u. ein Hg-haltiges Öl. Dieses Verh. zeigt im Verein mit der Drehung der aus II a-Ester erhaltenen Fraktionen, daß die früher als rein angesehene Säure, F. 141,5°, ein von I verschied. Isomeres enthalten muß. Hierfür kommt die *Apocamphensäure* (II b) von ASAHINA in Frage. Die Bldg. von II a u. II b, das Auftreten einiger Nebenprodd. bei der Einw. von Anilin auf Hydrobromteresantalsäureester u. die Bldg. des sogenannten MÜLLER-

schen Lactons (V) bei der Alkalibehandlung von Hydrochlorteresantalsäure führen zu der Annahme, daß Br bei der Einw. von HBr auf I-Ester nicht nur in 1 u. 6 (XVII u. XVIII) eintritt. Man erhält nämlich außer II a-Ester (u. II b-Ester) das SEMMLER-BARTELTsche Lacton (IV) u. 2 N-haltige Basen, von denen die eine als XV a oder XV b, die andere als Lactam XVI aufzufassen ist. Die Bldg. von IV ist noch nicht aufgeklärt, weist aber auf die Ggw. eines γ-halogenierten Esters im Hydrobromidgemisch.



Versuche. *Isoteresantalsäuremethylester*, $C_{11}H_{16}O_2$, aus I durch Umsetzen des Na-Salzes mit $(CH_3)_2SO_4$ in absol. A., Einleiten von HBr in den erhaltenen Methylester unterhalb 0°, Eintragen des Hydrobromesters in Anilin u. 3-std. Erwärmen auf 150—160°. Nach sorgfältiger Dest. zeigen die höchstsd. u. höchstdrehenden Anteile $Kp._{10}$ 91,2°, D. 1,0265, $[\alpha]_D^{20} = -133,46°$. Daraus mit methylalkoh. KOH *Isoteresantalsäure*, $C_{10}H_{14}O_2$ (II a), F. 137°, $Kp._{16}$ 141—143°, $[\alpha]_{6563}^{20} = -117,9°$, $[\alpha]_D^{20} = -150,82°$, $[\alpha]_{5461}^{20} = -181,47°$, $[\alpha]_{1861}^{20} = -244,14°$ (Bzl., $p = 5$). Aus der Mercuriverb. XIV mit Zn-Pulver u. alkoh. NaOH regenerierte Säure hat F. 136—137° u. gleiche Drehung. Außer dem Lacton IV (s. u.) wurden die Verbb. $C_{17}H_{23}O_2N$ u. $C_{16}H_{19}ON$ isoliert. *Verb.* $C_{17}H_{23}O_2N$ (XV a oder XV b), aus dem Rückstand von der Dest. des rohen II a-Esters. Spiesse aus PAe., F. 45°. $C_{17}H_{23}O_2N + HCl$, Nadeln, aus Essigester, F. 194°, wird an der Luft blau. $C_{17}H_{23}O_2N + HBr$, F. 203°. *Acetylverb.*, $C_{19}H_{25}O_3N$, Nadeln aus Lg., F. 120°. *Verb.* $C_{16}H_{21}O_2N$, beim Kochen der aus dem erwähnten Rückstand erhaltenen Fraktion, $Kp._{10}$ 202—203°. Körnige Krystalle aus Lg., F. 168°. Daneben entsteht *Verb.* $C_{16}H_{19}ON$ (XVI ?), Krystalle, F. 85°, $Kp._{12}$ 197—198°. — *Verb.* $C_{15}H_{22}O_7Hg_2$ (XIV), aus II a-Methylester u. Mercuriacetat in 50%ig. Essigsäure, am besten bei 60—70°. Nadeln aus absol. A., F. 214°; kalter absol. A. löst 1,4%. Entsprechende *Chlorverb.*, $C_{11}H_{14}O_3Cl_2Hg_2$, mit KCl in wss. A., Krystallpulver aus A., erweicht von 160° an. XIV liefert beim Kochen mit Zn-Pulver u. alkoh. NaOH II a u. eine *Oxysäure* $C_{10}H_{16}O_3$, Krystalle aus Lg., F. ca. 205°, wahrscheinlich eine mit der dem Lacton V zugrunde-

liegenden Säure isomere Camphenhydratapocamphersäure. — *Ketodihydroteresantalsäure*, $C_{10}H_{14}O_3$ (vgl. HASSELSTRÖM, C. **1931**. I. 2752), durch Einw. von Mercuriacetat auf I-Methylester in 50%ig. Essigsäure (hierbei Abscheidung von Hg^I-Acetat) u. Kochen des Rk.-Prod. mit Zn u. alkoh. KOH. Nadeln aus Bzl., F. 270°. Daneben *Verb.* $C_{12}H_{18}O_5Hg$ (beim Behandeln der äther. Lsg. des unverseiften Prod. mit Sodalsg.), Nadeln aus A., F. 208—210°, leicht lösl. in Alkali; wahrscheinlich eine Acetomercuriapoborneolcarbonsäure. — *Verb.* $C_{10}H_{12}O_4$ (VII), neben *Verb.* $C_{10}H_{14}O_3$ (VIII?; Nadeln, F. 220°) u. *Verb.* $C_8H_{14}O$ (IX?; Kp.$_{11}$ 67,5°) bei der Oxydation von II a mit sodaalkal. $KMnO_4$. Nadeln aus Lg., F. 203°. Liefert mit $AgNO_3$ in NaOH das Ag-Salz, $Ag_2C_{10}H_{12}O_5$ (krystallin.; zers. sich bei 175°), mit CH_2N_2 in Ä. den *Dimethylester*, $C_{12}H_{18}O_5$ (Nadeln aus PAe., F. 42°, Kp.$_{10}$ 153°) der *1-Oxy-1,7-apocamphandicarbonsäure* (VI?), der auch beim Behandeln des Na-Salzes mit $(CH_3)_2SO_4$ erhalten wird. — Oxydation von *Teresantalsäure* (I) mit $KMnO_4$ in Sodalsg. auf dem W.-Bad liefert eine *Dicarbonsäure*, $C_{10}H_{12}O_4$ (Krystalle, F. 248°; *Methylester*, Kp.$_{10}$ 135°) u. eine *Verb.* $C_{10}H_{12}O_3$ (Krystalle aus A., F. 189°). — *Säure* $C_9H_{14}O_4$ (XI?), neben einer isomeren Verb. (F. 155°) beim Ozonisieren von II a in CCl_4; Isolierung durch Verestern mit $(CH_3)_2SO_4$ in Sodalsg., Dest. u. Verseifung. Krystalle aus Bzl., F. 123—124°. Gibt mit $KMnO_4$ eine krystallin. Substanz, F. 137—138°, die ein bei 257° (Zers.) schm. Semicarbazon liefert. — *Säure* $C_{10}H_{12}O_5$ oder $C_8H_{10}O_4$, bei der Oxydation von I, II a oder IV mit HNO_3 (D. 1,48) bei 100°. — Krystalle aus W., F. 150°. — *Lacton von Semmler u. Bartell*, $C_{10}H_{14}O_2$ (IV), beim Eintragen von II a oder I in konz. H_2SO_4, mit geringerer Ausbeute beim Schütteln von II a mit verd. H_2SO_4; entsteht ferner neben anderen Prodd. bei der Einw. von Anilin auf Hydrobromteresantalsäureester u. bei der Oxydation von II a mit konz. HNO_3. Krystalle aus Essigester, F. 196°. *Apoborneolcarbonsäure*, $C_{10}H_{16}O_3$ (IV a), durch Auflösen von IV in verd. NaOH u. vorsichtiges Ansäuern mit H_3PO_4. Nadeln, hat dreifachen F. (192, 194, 196°). *Methylester*, $C_{11}H_{18}O_3$, mit CH_2N_2 in Ä., Krystalle aus PAe., F. 40—41°, Kp.$_{10}$ 124°. — *Santen*, C_9H_{14} (X), bei 1-std. Kochen von II a mit W., Kp. 138—139°. Gibt mit CrO_3 in Eisessig *Santenon*. — *Dihydroisoteresantalsäuren*, $C_{10}H_{16}O_2$ (XIII); a) durch Hydrierung von II a-Methylester mit H_2 u. Ni-Katalysator (nach RUPE) in verd. A. u. Verseifung des Esters mit methylalkoh. KOH, F. 120—121°, $[\alpha]_D^{20} = +7{,}03°$ in Bzl.; b) aus II a u. H_2 + Ni in schwach alkal. Lsg, Krystalle aus Methanol, F. 106—107°, $[\alpha]_D^{20} = -25{,}01°$, $[\alpha]_{5461}^{20} = -29{,}41°$ in Bzl.; c) aus II a u. H_2 + Pd-Schwarz in sodaalkal. Lsg., F. 117—118°, $[\alpha]_D^{20} = +23{,}47°$. — *Dihydroisoteresantalsäuremethylester*, $C_{11}H_{18}O_2$ (s. oben), Kp.$_{10}$ 90,5°, D.^{20} 1,0148, $[\alpha]_D^{20} = +8{,}02°$, $[\alpha]_{5461}^{20} = +9{,}59°$ (unverd.). (Helv. chim. Acta **20**. 1117—46. 1/10. 1937. Basel, Anstalt f. organ. Chemie.) OG.

Albert Edward Gillam, Mohammed Shafik El Ridi und **Stanislaw Kazimierz Kon**, *Die Isomerisation von Carotinen durch chromatographische Adsorption.* II. *Neo-α-carotin.* (I. vgl. C. **1937**. I. 886.) Vff. stellen fest, daß *α-Carotin* bei der Adsorption an Al_2O_3 (BROCKMANN) + gewöhnlichem Al_2O_3 1 : 1 sich zu einem neuen Pigment, *Neocarotin* isomerisiert, das spektroskop. Maxima bei 501 u. 470 mμ in CS_2 besitzt. Nach dem Umkrystallisieren aus PAe. zeigen die Krystalle in Lsg. ein Spektr., das dem des Ausgangsprod. *α-Carotin* gleicht. Die Krystalle unterscheiden sich jedoch von denen des *α-Carotins*; F. 172° (unkorr.); Zus. $C_{40}H_{56}$; spezif. Drehung $(\alpha]_{20}^{643,8} = +220°$ (in Bzn.). Für dieses neue Pigment wird die Bezeichnung *Neo-α-carotin* vorgeschlagen. Es wird als ein geometr. Isomeres des *α-Carotins* angesehen. — Schließlich wird über die Vitamin-A-Aktivität des *Neocarotins*, *Neo-α-carotins* u. *Pseudo-α-carotins* berichtet. (Biochemical J. **31**. 1605—10. Sept. 1937. Manchester, Victoria Univ., u. Dairying.) SIEDEL.

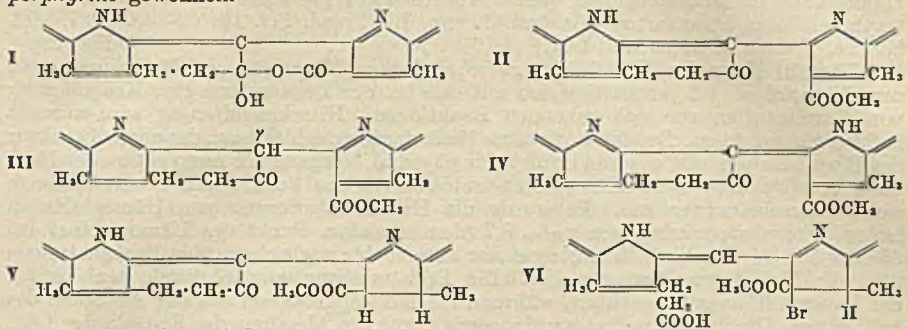
Hans Fischer und **Karl Bub**, *Über Phäoporphyrinogen a_5, Phylloerythrinogen und Versuche zur Inaktivierung des Chlorophylls und seiner Derivate.* 78. Mitt. *zur Kenntnis der Chlorophylle.* (77. vgl. C. **1937**. II. 2369.) Durch katalyt. Red. des *Phäophorbids a* in Eisessig mit Pd-Mohr wurde eine kryst. *Leukoverb.* erhalten. Da sie opt.-inakt. ist, ist bewiesen, daß das C-Atom 10 nicht asymm. ist. Da bei der Reoxydation *Phäoporphyrin a_5* entsteht, sind im *Phäoporphyrinogen a_5* 4 echte Pyrrolkerne vorhanden. Bei der katalyt. Red. ist außerdem Isomerisation wie bei der HJ-Red. eingetreten, also Wanderung der beiden H-Atome von Kern III an die Vinylgruppe in Kern II. Bei Reoxydation mittels Luft in n-Natronlauge entsteht *Phylloerythrin.* Die Leukoverb. ist also leicht decarboxylierbar; was im Einklang steht mit der reichlichen Bldg. von *Phylloerythrin* unter biol. Bedingungen (Magen-Darmkanal!). Entsprechend wurde auch *Phäoporphyrinogen a_5-dimethylester* gewonnen; ebenso eine

opt.-inakt. *Leukoverb.* von *Pyrophäophorbid a.* Weiter wurde die *Leukoverb.* des *Methylphäophorbid a* dargestellt. Aus dieser *Leukoverb.*, deren Isolierung in Krystallen nicht gelang, wurde ein inakt. *Mesophäophorbid a* erhalten, bei dessen Abbau jedoch wieder opt.-akt. Derivv. auftreten, z. B. *Mesopyrophäophorbid a*, [α] = —200°. Der Abbau von inakt. *Mesophäophorbid a* mit propylalkoh. KOH führt zu akt. *Mesopurpurin 7*, [α] = +188°. Die *Purpurine* gehen bei der Hydrierung zu *Leukoform* in die *Mesoverbb.* über, behalten aber ihren vollen Drehwert. — Weiter wurde durch Kochen von inakt. *Mesophäophorbid a* in Pyridin unter Decarboxylierung akt. *Mesopyrophäophorbid a* [α] = —230° erhalten. Oxydation des *Mesophäophorbid a* mit $NaOH-O_2$ führte zu akt. *Mesopseudochlorin* p_6, [α] = —149°. Schließlich wurde ein deutlicher Rückgang der Drehung bei folgender Umsetzung festgestellt: *Mesophäophorbid a*, [α] = 0°; + $Ba(OH)_2$, CH_3OH-HCl → *Mesochlorin* e_6*-diester-Na-Salz*, [α] = 0°; + Benzoylchlorid → *Mesochlorin* e_6*-dimethylesterbenzoesäureanhydrid*, [α] = 0°; + Glykol → *Mesochlorindimethylmonoglykolester*, [α] = —40°; + Pyridin, Soda → *Mesopyrophäophorbid a* („ringsynthet."), [α] = —50°. Außerdem besteht noch folgende Beziehung: *Mesochlorin* e_6*-diester*, [α] = —48° $\xrightarrow[\text{Pyridin}]{\text{Benzoylchlorid}}$ *Mesochlorin* e_6*-dimethylesterbenzoesäureanhydrid*, [α] = 0° $\xrightarrow{H_2}$ *Chlorin* e_6*-diesterbenzoesäureanhydrid*, [α] = —125°. Vff. ziehen aus den Resultaten den Schluß, daß eine Inaktivierung des *Chlorophylls* wahrscheinlich nur durch Synth. zu erzielen ist.

Versuche. *Leukoverb.* aus *Phäophorbid a*, $C_{35}H_{42}O_5N_4$, [α] = 0°, aus Aceton-Ä., weiße Krystalle, F. 242°. — *Leukoverb.* aus *Pyrophäophorbid a*, $C_{33}H_{40}O_3N_4$, [α] = 0°, aus Aceton weiße Prismen, F. 202°. — *Leukoverb.* aus *Methylphäophorbid a*, $C_{36}H_{44}O_5N_4$, aus Aceton weiße Nadeln; F. 240°; [α] = 0°. *Mesochlorin* e_6*-dimethylesterbenzoesäureanhydrid*, $C_{43}H_{46}O_7N_4$, aus Ä. Prismen, F. 195°; [α] = 0°, Spektr. in Pyridin-Ä.: I. 667,9—640,3; II. 626,4—618,9; III. 603,2—590,3; IV. 553,8—546,8; V. 528,3—522,6; VI. 506,6—484,2; E.-A. 425,3. *Mesochlorin* e_6*-dimethylmonoglykolester*, $C_{38}H_{46}O_7N_4$, aus Ä. rechteckige Platten, F. 168°; [α] = —180°. — *Mesopyrophäophorbid a-ester* („ringsynthet."), $C_{31}H_{38}O_3N_2$, [α] = —350°, aus Aceton-Methanol Nädelchen, F. 232°. Opt. Messung von *Leukoverbb.*: *Purpurin 7*, [α] = +235°; *Purpurin 18*, [α] = +259°; *Chlorin* p_6*-ester*, [α] = 0°; *Pseudochlorin* p_6*-ester*, [α] = 0°. (Liebigs Ann. Chem. **530**. 213—30. 12. 8. 1937. München, Techn. Hochsch.) SIEDEL.

Hans Fischer und **Karl Herrle**, *Über Anhydrochlorine, Rhodorhodin und katalytische Reduktionen von Porphyrinen zu Chlorinen.* 79. Mitt. *zur Kenntnis der Chlorophylle.* (78. vgl. vorst. Ref.) Bei der Einw. von P_2O_5 auf *Mesorhodochlorin* entstand *Rhodorhodin* (I). Da bei Veresterung mit Diazomethan eine Änderung im Spektr. eintritt, wird angenommen, daß das freie *Rhodorhodin* als *Lacton* (I) vorliegt u. bei Veresterung Öffnung des Lactonringes eintritt (II). Bei Behandlung des *Rhodorhodinmethylesters* mit Eisessig, starken Säuren oder Alkalien entsteht ein *Rhodoverdinester*, für dessen Entstehung eine Kernisomerisation im Sinne von (III) angenommen wird. Beim Kochen von *Rhodoverdinester* mit Eisessig entsteht ein blaugrüner Farbstoff, dem die Formel IV zugeordnet wird, da er spektroskop. dem *Rhodoporphyrin-γ-carbonsäureanhydrid* ähnlich ist. Das „freie" *Rhodorhodin* geht beim Kochen in Eisessig direkt in den blaugrünen Farbstoff über. — Weiter wurde durch Einw. von Oleum auf *Mesorhodochlorin* u. nachfolgende Veresterung mit Diazomethan *Anhydromesorhodochlorinmethylester* (V) erhalten, dessen HJ-Abbau zum *Ester* des *Rhodorhodins* führt. — *Mesorhodochlorin* läßt sich leicht bromieren, es nimmt 1 Atom Br auf. Der Bromkörper ist opt.-akt., da er mit $KOH-CH_3OH$ *Rhodoporphyrin*, mit Ag-Acetat in Eisessig einen Farbstoff vom Spektraltyp der *Dioxychlorine* gibt, wird ihm die Formel VI erteilt. Bei der Einw. von P_2O_5 auf *Mesopyrrochlorin* entsteht *Anhydromesopyrrochlorin* (opt.-akt.), dessen Abbau mit HJ bzw. Ag-Acetat in Eisessig zu *Pyrrorhodin* führt. Es wird festgestellt, daß die HJ-Einw. bei *Chlorinen* nur dann zu *Porphyrinen* führt, wenn die *Chlorine* in direkter Nachbarschaft zum Kern III eine Carboxyl- oder Ketogruppe besitzen. — Beim Kochen von *Anhydromesopyrrochlorin* in Eisessig erhält man *Pyrroverdin.* Einw. von P_2O_5 auf *Pyrrochlorin* führt zu *Anhydropyrrochlorin* u. einer zweiten Verb., die wahrscheinlich der „*Hämatokörper*" des *Anhydropyrrochlorins* ist. Die Bromierung des *Mesophyllochlorins* führte zu einem Prod. mit 2 Br-Atomen, wahrscheinlich in 5-, 6-Stellung. — Hinsichtlich der synthet. Gewinnung von *Chlorinen* konnten durch Hydrierung mit RANEY-Ni in Dioxan bei erhöhter Temp. Erfolge erzielt werden. Die Hydrierungsprodd. stellen aber meist

Gemische verschied. Isomerer dar, nur beim *Phylloporphyrin* konnte beim Arbeiten in stark alkal. Medium die native Form des *Chlorins* erhalten werden. — Schließlich wurde *2-Desäthylpyrroporphyrin* durch Resorcinschmelze des entsprechenden *2-Vinylporphyrins* gewonnen.



Versuche. *Anhydro-meso-rhodochlorinmethylester* (V), $C_{28}H_{36}O_3N_4$, aus Ä. blauglänzende, sechseckige Tafeln, F. 279°, $[\alpha]_{20}^{690-730} = -1341°$; Spektr. in Pyridin-Ä.: I. 699,8—659,2; II. 630,5—613,7; III. 574,9; IV. 541,8—529,8; V. 511,2—490,8; VI. 472,3; E.-A. 431,6; *Cu-Salz*, $C_{33}H_{34}O_3N_4Cu$, aus Methanol rhomb. Blättchen, F. 308°. — *Anhydro-meso-rhodochlorin*, HCl-Zahl 3; aus Ä. kurze Prismen, F. 257°; spektroskop. ident. mit dem Ester. *Rhodorhodin* (I), $C_{32}H_{32}O_3N_4$, aus Ä. kurze Stäbchen, F. > 330°; Spektr. in Ä.: I. 638,3; II. 590,3 . . . 575,6; III. 557,1—547,8; IV. 520,6—507,3; E.-A. 441,6 (beim Kochen in Eisessig entsteht IV; Spektr. in Pyridin-Ä.: I. 644,6—633,4; II. 601—572; III. 547,6; IV. 510,7; E.-A. 463,4). — *Rhodorhodinmethylester* (II), $C_{33}H_{34}O_3N_4$, HCl-Zahl 3, aus Ä. Nadeln, F. 298°; Spektr. in Pyridin-Ä.: I. 647,8—637,6; II. 596,8 . . . 581,6; III. 568—553,7; IV. 524,6—513; E.-A. 450. — *Anhydro-mesopyrrochlorin*, $C_{31}H_{34}ON_4$, HCl-Zahl 8, aus Ä. Nadeln, F. 270°; $[\alpha]_{20}^{690-730} = -284°$; Spektr. in Pyridin-Ä.: I. 695,1—657; II. 644,3; III. 629,8—612,6; IV. 573; V. 535,4 bis 528,4; VI. 511,4—487,6; VII. 478,6; E.-A. 431,8; *Cu-Salz*, $C_{31}H_{32}ON_4Cu$, aus Eisessig rote Nadeln, F. 292°; *Oxim*, $C_{31}H_{35}ON_5$, HCl-Zahl 7, rhomb. Blättchen, F. 265°; $[\alpha]_{20}^{690-730} = -187°$; *Anhydropyrrochlorin*, $C_{31}H_{32}ON_4$, aus Ä. drusig verwachsene Nadeln, F. 246°; Spektr. in Pyridin-Ä.: I. 704,4—667,9; II. 633,5—623,7; III. 582,3; IV. 540,0—533,2; V. 510—495; E.-A. 433,1. *Cu-Salz* von *Mesopyrrochlorin*, $C_{31}H_{34} \cdot O_2N_4Cu$, aus Ä. Nadeln, F. 310°; Spektr. in Pyridin-Ä.: I. 622,7—600,5; II. 583,3; III. 566,4—557,6; IV. 531—523,2; V. 501,3—486,9; E.-A. 423,0. — *2-Desäthylpyrroporphyrinmethylester*, $C_{30}H_{32}O_2N_4$, aus Ä. Prismen, F. 230°. — *Bromprod.* von *Mesorhodochlorinmethylester*, $C_{34}H_{39}O_4N_4Br$, aus CH_3OH-Aceton Nädelchen, F. 165°; $[\alpha]_{20}^{690-730} = -754°$; Spektr. in Pyridin-Ä.: I. 684,8—647,4; II. 633,8; III. 618,6 bis 602,4; IV. 561; V. 539,5—527,1; VI. 515,3—488,7; VII. 469,2; E.-A. 436,6. — *Katalyt. Hydrierungen*: *Chlorin* aus *Pyrroporphyrin*, $C_{31}H_{33}O_2N_4$, aus PAe. Nädelchen, F. 240—250°; Spektr. in Pyridin-Ä.: I. 660—632,5; II. 621,6—616,2; III. 600,7—587,1; IV. 546,6; V. 522,9—518,6; VI. 504,0—477,1; E.-A. 433,2. — *Chlorin* aus *Phylloporphyrin*, Spektr. in Pyridin-Ä.: I. 667,5—637,3; II. 622,6; III. 606,8—592; IV. 550,6; V. 525,4; VI. 510,2—481,2; E.-A. 436,1. (Liebigs Ann. Chem. **530**. 230—56. 12/8. 1937. München, Techn. Hochsch.) SIEDEL.

Henry Francis Holden, *Die Denaturierung von Hämoglobin.* Mit Hilfe einer bes. Anordnung (Abb. der App. vgl. im Original) gelang dem Vf. die Überführung von Methämoglobin durch Denaturierung in eine in W. unlösl. Verb., die in verd. Säuren oder Alkalien zu Methämoglobin renaturierbar war. Bei Oxyhämoglobin ließen sich nur $^2/_3$ der eingesetzten Menge renaturieren, während bei dem anderen Anteil offensichtlich eine permanente Denaturierung stattgefunden hat. Die Denaturierung von Hämoglobin wurde in weiteren Verss. in einer O_2-freien Atmosphäre durchgeführt, u. der O_2-Ausschluß bis zur Renaturierung des Proteins fortgesetzt. Die Denaturierung erfolgte mittels Salzsäure, Natriumsalicylat u. A.; im ersteren Falle erfolgte die Renaturierung mit Natronlauge, in den anderen Fällen durch Wasser. Hämoglobin wird wie Oxyhämoglobin weniger leicht denaturiert als Methämoglobin; es sind daher größere Mengen an Denaturierungsmitteln erforderlich. Die Denaturierung wurde unter H_2 durchgeführt u. spektroskop. verfolgt. Die Renaturierung erfolgte in Säure langsam

(mehrere Stdn. bei 20°), in Alkali hingegen unmittelbar, wenngleich weniger vollständig. Auch die Renaturierung wurde hauptsächlich spektroskop. diagnostiziert. Ausführliche Diskussion der Ergebnisse vgl. im Original. Während denaturiertes Hämoglobin u. Methämoglobin prakt. vollständig renaturierbar sind, verhält sich Oxyhämoglobin andersartig. (Austral. J. exp. Biol. med. Sci. **15**. 43—48. 1937. Melbourne, Walter u. Eliza Hall-Inst.) HEYNS.

Hiroshi Nagaoka, *Beziehungen zwischen Sauerstoffkapazität und Molekularzustand von Hämoglobin.* Vf. beschäftigt sich mit den bei der Denaturierung u. Koagulierung von Eiweißstoffen vor sich gehenden Reaktionen. Hitzekoagulierung wird zumeist in 2 Vorgänge zerlegt. Zunächst tritt eine Veränderung des Mol. bzw. der chem. Struktur des Eiweißkörpers ein, u. dann erfolgt der physikal. Vorgang der Aggregation der Moll. unter Ausflockung. Beim Hämoglobin treten durch das Verh. gegen Sauerstoff noch weitere Erscheinungen auf. Es wurde die Hitzedenaturierung von Hämoglobin in isoton. Phosphatpufferlsg. von $p_H = 6,7$ (dem isoelektr. Punkt des Hämoglobins) bei 55 oder 59° bei verschied. Erhitzungsdauer untersucht; zugleich wurden Beobachtungen über die Mol.-Aggregation gemacht. Die Denaturierung wurde durch den Verlust der Sauerstoffkapazität erkannt, während die Mol.-Aggregation aus der Abnahme des koll.-osmot. Drucks beobachtet wurde, sowie durch die Abnahme des Fe-Geh. der Lsg., aus der das koagulierte Hämoglobin entfernt worden war. Es geht aus den Verss. hervor, daß die Denaturierung ein Vorgang ist, der sich von der Aggregation der Moll. genau unterscheidet, insofern, als sich der erstere Vorgang schneller als der letztere abspielt. Beide Vorgänge können am isoelektr. Punkt stattfinden. Bei der niedrigeren Temp. von 55° geht die Denaturierung in bestimmter Weise vor sich, während die weitere Aggregation nur in geringem Ausmaß eintritt. Wird die Temp. auf 59° gesteigert, so wird die Mol.-Aggregation stärker beschleunigt als die Denaturierung, so daß der erstere Vorgang aufholt. (J. Biochemistry **21**. 355—65. Kyoto, Kaiserl. Univ., Physiol. Inst., 1. Abt.) HEYNS.

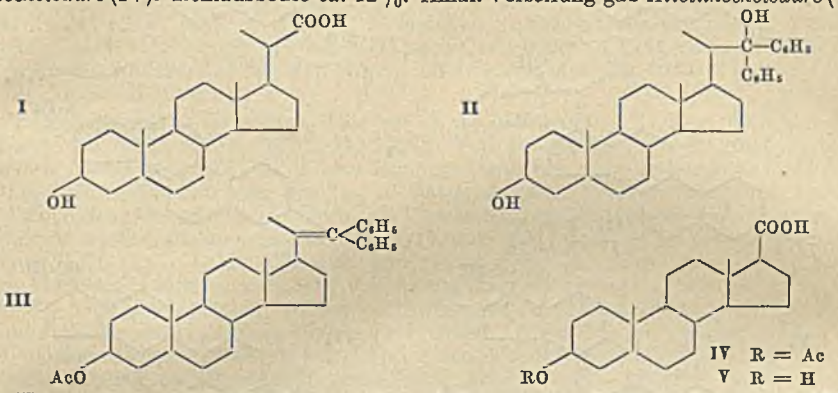
Rudolf Lemberg und **Robert Alexander Wyndham**, *Einige Beobachtungen über das Vorkommen von Gallenfarbstoffhämochromogenen in der Natur und über ihre Bildung aus Hämatin und Hämoglobin.* Vff. konnten *Verdohämochromogene* (Fe-Komplexsalze von *Isobiliverdin*) in *Katalase*konzentraten aus Pferdeleber, in *Cytochrom c*-Lsgg. aus Bäckerhefe in hämoglobinfreien Extrakten aus Pferdeerythrocyten u. Schweineerythrocyten u. im Schweineserum nachweisen. Die *Verdohämochromogene* wurden identifiziert von ihren Absorptionsbanden zwischen 660 u. 650 mμ nach Red. mit $Na_2S_2O_4$. Die Befunde stützen die Annahme LEMBERGS, daß die biol. Umwandlung des *Hämoglobins* in *Bilirubin* über die Stufe der *Verdohämochromogene* erfolgt. — Die Unters. der Autoxydation der *Hämochromogene* u. des *Hämoglobins* in Ggw. verschied. reduzierender Substanzen ergab die Bldg. zweier Typen von Verbb., von denen die eine am stärksten bei 655 mμ, die andere bei 630 mμ absorbiert. In der letzteren liegt nach Vff. wahrscheinlich ein *Biliviolinhämochromogen* vor. Da durch 1%ig. HCl aus *Verdohämochromogen* schon bei 3-minütigem Kochen 90% des Fe abgespalten werden, nehmen Vff. an, daß diese Verb. eine Quelle des „leicht abspaltbaren" Eisens in Blut u. Leber ist. — Schließlich wird die Verwandtschaft von *Cytochrom* a_2 mit *Biliviolinhämochromogen* diskutiert. (J. Proc. Roy. Soc. New South Wales **70**. 343—56. 1937. Sydney.) SIEDEL.

R. Lemberg, B. Cortis-Jones und **M. Norrie**, *Gekoppelte Oxydation von Ascorbinsäure und Hämochromogenen.* Es wird festgestellt, daß bei der katalyt. Oxydation der *Ascorbinsäure* bei $p_H = 7$ mittels *Hämochromogen* dieses letztere eine Oxydation zu *Verdohämochromogen* erleidet. Zu den Verss. wurde *Pyridinhämochromogen* verwendet. Bei Einw. von H_2O_2 in N_2-Atmosphäre auf *Hämin* + *Ascorbinsäure* in Pyridin wurde die Bldg. einer braungrünen Verb. mit der Absorptionsbande 639 mμ beobachtet. Es scheint hierbei eine *Ferro-häm-hydroperoxydverb.* vorzuliegen, die wahrscheinlich noch Pyridin u. Ascorbinsäure enthält. Mit O_2 (bei Zutritt von Luft) geht sie in *Verdohämochromogen* über. Die Verb. mit der Bande bei 639 mμ wurde auch bei den Zwischenstufen der gekoppelten Oxydation von *Hämochromogen* u. *Ascorbinsäure* (unter O_2 atmosphär.) beobachtet. Der Mechanismus der Rkk. wird diskutiert. (Nature [London] **139**. 1016 bis 1017. 12/6. 1937. Sydney.) SIEDEL.

R. Lemberg, B. Cortis-Jones und **M. Norrie**, *Eine Oxyporphyrin-Hämatinverbindung als Zwischenstufe zwischen Protohämatin und Verdohämatin.* Das *Hämochromogen*, erhalten durch Red. der im vorst. Ref. genannten Verb. mit der Absorptionsbande bei 639 mμ ist nicht *Protohämochromogen*, sondern ein *Hämochromogen* von

einem neuen Typ. Durch atmosphär. O_2 wird das neue *Hämochromogen* schnell zu *Verdohämochromogen* oxydiert. Bei Spaltung mit HCl in Abwesenheit von O_2 geht das neue *Hämochromogen* in ein *Oxyporphyrin* über, das den *Oxyporphyrinen* gleicht, die von H. FISCHER u. Mitarbeitern durch Einw. von H_2O_2 auf *Porphyrine* in konz. H_2SO_4 erhalten worden sind. Vff. nehmen an, daß die neue Verb. das Fe-Komplexsalz eines *Oxyporphyrins* ist, das eine Hydroxylgruppe an der α-Methinbrücke trägt. Die Verb. mit der Bande bei 639 mμ ist dann das *Ferrihämochromogen* des *Oxyporphyrins* u. nicht eine *Häm-H_2O_2-Verbindung*. (Nature [London] **140**. 65—66. 10/7. 1937. Sydney.) SIEDEL.

J. Sawlewicz und **T. Reichstein**, *Abbau der Lithocholsäure zu Ätiolithocholsäure.* Nach der Meth. von BARBIER u. LOQUIN bzw. WIELAND, SCHLICHTING u. JACOBI (C. **1913**. II. 27; C. **1915**. II. 27; C. **1927**, I. 443) wurde aus Lithocholsäure *Bisnorlithocholsäure* (I) erhalten, die über den Methylester das *Diphenylcarbinol* (II) (nicht isoliert) gab, aus dem nach Acetylierung u. W.-Abspaltung das *1,1-Diphenylmethyl-(3-acetoxyätiocholyl)-äthylen* (III) gewonnen wurde. Oxydation mit CrO_3 gab *Acetylätiolithocholsäure* (IV). Reinausbeute ca. 12%. Alkal. Verseifung gab *Ätiolithocholsäure* (V).

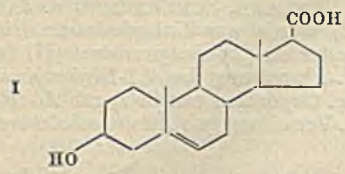


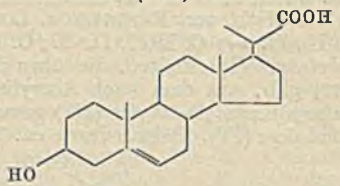
Versuche. *Lithocholsäure* wurde nach REINDEL u. NIEDERLÄNDER (C. **1935**. II. 3925) in die Bisnorlithocholsäure bzw. den Methylester überführt. Daraus mit Phenyl-MgBr das Diphenylcarbinol II bereitet, das nicht zur Krystallisation zu bringen war. Nach Acetylierung zum III, $C_{36}H_{46}O_2$, u. chromatograph. Adsorption in Pentan an Aluminiumoxyd Krystalle (nach Zusatz von Eisessig), F. 161—163° (korr.) nach Sintern bei 157°. — Durch Oxydation mit CrO_3 in der Wärme wurde daraus IV, $C_{22}H_{34}O_4$, gewonnen. Nach Sublimation bei 0,01 mm u. 200° u. Umkrystallisieren aus Ä.-Pentan Krystalle vom F. 225—226° (korr.). — *Acetylätiolithocholsäuremethylester* aus IV mit Diazomethan. Aus Methanol, F. 113—118°. — Aus IV mit methanol. KOH gewannen Vff. V. Aus Methanol oder viel Aceton zugespitzte flache Nadeln, F. 273—275° (korr.). Schwer lösl. in Ä. u. Petroläther. $[\alpha]_D^{18} = +50 \pm 2°$ in Dioxan. — *Methylester* von V. Mit CH_2N_2. Aus Ä.-Pentan Nadeln, F. 141—142°. (Helv. chim. Acta **20**. 949—53. 1/10. 1937. Zürich, Techn. Hochsch.) OFFE.

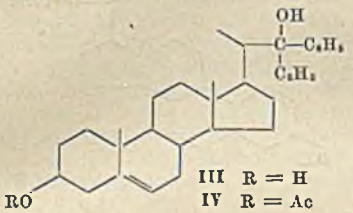
Marguerite Steiger und **T. Reichstein**, *Δ^5-3-Oxyätiocholensäure und einige ihrer Umwandlungsprodukte.* Nach BUTENANDT u. Mitarbeitern (C. **1937**. I. 2984) wurde aus *Δ^5-3-Oxybisnorcholensäuremethylester* (II) über das *Diphenyl-(Δ^5-3-oxy-ter-norcholenyl)-carbinol* (III) u. dessen Monoacetat IV das *1,1-Diphenyl-2-(Δ^5-3-acetoxyätiocholenyl)-äthylen* (V) gewonnen, wobei erstmalig die Zwischenprodd. III u. IV isoliert wurden. Aus IV u. V konnte dann durch Bromierung, Oxydation u. Entbromung die *Δ^5-3-Acetoxyätiocholensäure* (VI) gewonnen werden. Die Ausbeuten verbessern sich bei Isolierung der Zwischenprodd., ebenso bei weniger energ. Behandlung mit Phenyl-MgBr. Ausbeuten: II → III 90%, III → IV u. IV → V fast quantitativ, V → VI 14%. — VI liefert dann bei alkal. Verseifung *Δ^5-3-Oxyätiocholensäure* (I). Umformungen: Hydrierung ergibt *β-3-Oxyätioallocholansäure* (XI) (Cholestanoltypus); Bromierung mit anschließender Oxydation, Entbromung u. Einw. von Eisessig gibt *Δ^4-3-Ketoätiocholensäure* (VII). Hydrierung des Methylesters von VII mit Pd lieferte

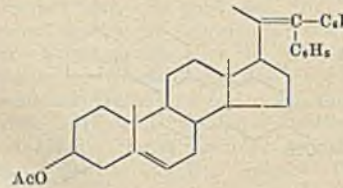
*) Siehe auch S. **4346** ff.; Wuchsstoffe siehe S. 4337, 4339, 4344.

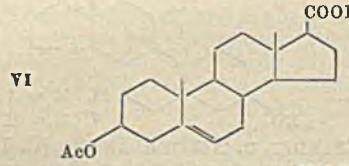
ein Gemisch der Methylester von *3-Ketoätiocholansäure* (VIII) u. *3-Ketoätioallocholansäure* (IX). Das Gemisch wurde mit PtO_2 weiterhydriert, dabei entstanden Methylester der α- u. *β-3-Oxyätiocholansäure* X bzw. XI, die mit Digitonin getrennt wurden. Mit Digitonin nicht fällbar: *Methylester der Ätiolithocholsäure* (X), daraus die freie Säure, ident. mit der von SAWLEWICZ u. REICHSTEIN (vgl. vorst. Ref.); mit Digitonin fällbar: *Methylester von* XI, dessen Säure ident. mit der durch direkte Hydrierung gewonnenen war. Die Säure von DALMER, WERDER, HONIGMAN u. HEYNS (C. **1935**. II. 3780) wäre dann *α-3-Oxyätioallocholansäure*. *β-3-Oxyätiocholansäure* entsteht nur in geringer Menge bei der Hydrierung. Aus X u. XI wurde durch Oxydation u. Red. nach CLEMMENSEN *Ätiocholansäure* (XIII) u. *Ätioallocholansäure* (XII) erhalten.

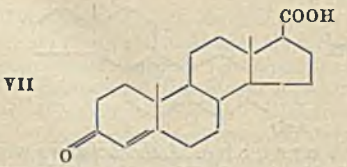


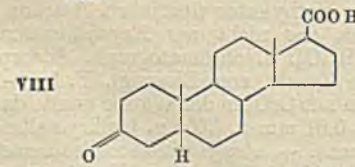


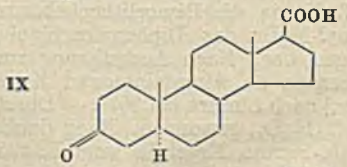


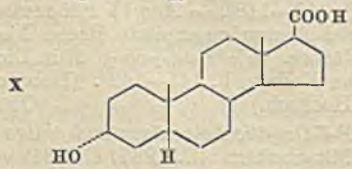


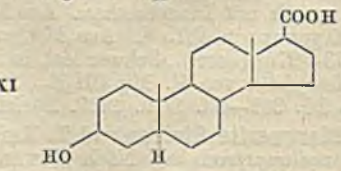








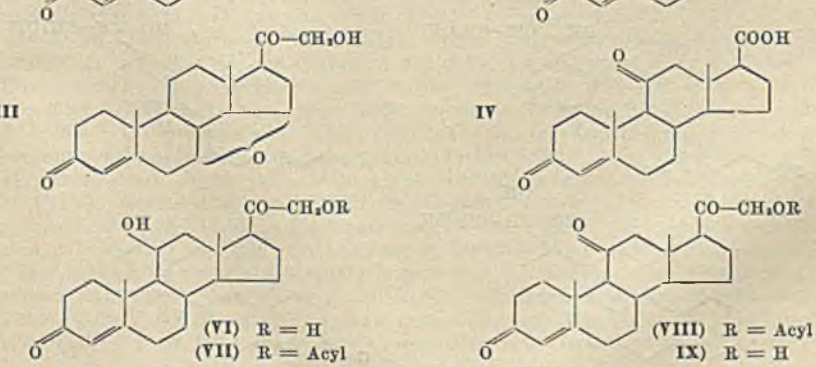




Versuche. III, $C_{34}H_{44}O_2$, aus dem Methylester von II, F. 137—139°, mit Phenyl-MgBr, aus Ä., F. 110—112° (korr.), aus Aceton, F. 113°. Ein Nebenprod., Blättchen aus A., F. 165°, wurde nicht weiter untersucht. — *Monoacetat* (IV), $C_{36}H_{46}O_3$, aus III mit Essigsäureanhydrid in Pyridin. Wollige Nadeln, F. 177° (korr.), dann Erstarrung u. neuer F. 188—189° (korr.). — V, aus IV durch Kochen mit Eisessig, F. 221—222° (korr.). Daraus mit alkoh. Lauge *1,1-Diphenyl-2-methyl-2-(Δ^5-3-oxycholenyl)-äthylen*, $C_{31}H_{42}O$, aus Ä.-Aceton quadrat. Blättchen, F. 106° (korr.). — Aus V durch Bromierung in Chlf., Nadeln, aus Eisessig F. des *Dibromids* 171—174° (korr.). Daraus durch Oxydation mit CrO_3 in Eisessig bei 45°, nach Isolierung als Na-Salz VI, $C_{22}H_{32}O_4$, aus Ä.-Pentan oder Bzl.-Petroläther Blättchen, F. 241—242° (korr.). Ausbeute 20%, $[\alpha]_D^{19}$ = —19,9° in Aceton. — *Methylester von* VI, $C_{23}H_{34}O_4$, Nadeln aus Methanol, F. 153—154° (korr.). — *Nebenprodd.* der Oxydation: *Pregnenolon, trans-Dehydroandrosteron*, nicht weiter untersuchte Nadeln vom F. 171—173° aus Eisessig-Methanol. —

Aus VI mit methanol. KOH I, aus Dioxan Blättchen, F. 280—281° unter Zers. *Methylester von* I, $C_{21}H_{32}O_3$, Nadeln aus Methanol, F. 179—181° (korr.). — Aus VI *β-3-Acetoxyätioallocholansäure* (*Acetat von* XI) mit PtO_2 u. H_2, Blättchen aus Eisessig, F. 247 bis 249° (korr.). *Methylester*, Blättchen aus Methanol, F. 142—144° (korr.). — Aus dem Acetat von XI mit methanol. KOH XI, aus Aceton gefiederte Nadeln, F. 256—258°. Daraus *Methylester*, aus Ä.-Pentan feine Nadeln, F. 166—170°, *Hydrat*, F. 90—100°. — Aus XI mit CrO_3 bei Zimmertemp. IX, drei- u. viereckige Platten aus Aceton-Pentan, F. 253—256° (korr.). Daraus *Methylester*, aus Methanol, F. 176—179°. — Aus XI nach CLEMMENSEN XII. Nach Sublimation aus Eisessig Blättchen, F. 229—231°. — Aus I nach Bromierung in Chlf., Oxydation mit CrO_3, Behandlung mit Zn-Staub u. Eisessig, VII, aus Aceton-Ä. gelbliche Tafeln, F. 236—242° (korr.). Daraus *Methylester*, große Stäbe aus Methanol, F. 130—131°. — Hydrierung des Methylesters von VII mit Pd ergab Gemisch der Ester von VIII u. IX; weitere Hydrierung mit PtO_2 u. Trennung mit Digitonin gab *Methylester von* XI (aus Methanol Nadeln, F. 167—173°) u. *von* X [Nadeln aus Ä.-Pentan, F. 143—144° (korr.)]. Aus letzterem mit methanol. KOH (X) aus Aceton Nadeln, F. 274—276° (korr.). — Aus X mit CrO_3 VIII, aus Aceton-Ä. Blättchen, F. 246—249° (korr.). Daraus *Methylester*, nach Sublimation aus Ä.-Pentan Nadeln, F. 147—149° (korr.). — Aus VIII nach CLEMMENSEN XIII, nach Sublimation aus Ä.-Pentan Nadeln, F. 220—222° (korr.). (Helv. chim. Acta **20**. 1040—54. 1/10. 1937. Zürich, Techn. Hochsch.) OFFE.

T. Reichstein, *Über Bestandteile der Nebennierenrinde. X. Zur Kenntnis des Corticosterons.* (IX. vgl. C. **1937**. II. 1027.) Von den früher (vgl. C. **1937**. I. 628) isolierten *Substanzen H, J, K, L* aus Rindernebennieren zeigt *Substanz H* (III) eindeutige Cortinwrkg. mit 1 mg pro Tag u. Ratte, *Substanz J* war wirkungslos. III ist das Alkoholat einer einheitlichen Verb., als Verunreinigung konnte noch eine *Substanz M* abgetrennt werden, die auch in Fraktion C. 17. A. 3 vorkommt. *M* ist ein α,β-ungesätt. Diketon $C_{21}H_{30}O_5 \pm H_2$, F. 207—210° korr. unter Zers., red. alkal. Ag-Salzlsg., zeigt grüne Fluorescenz mit konz. H_2SO_4. UV-Absorption: Maximum bei 241 mμ. $[\alpha]_D^{22} = +167{,}2 \pm 2°$ in absol. Alkohol. Gibt mit CrO_3 *Adrenosteron* (II). Sie ist der *Substanz F. a.* ähnlich, die Krystallformen u. die Acetate unterscheiden sich jedoch deutlich. *F. a.* u. *M* scheinen Isomere zu sein (Formel I). *M* zeigte bisher keine Cortinwirksamkeit. — Das ursprünglich als *Substanz H* bezeichnete Präp. wurde endgültig durch Hochvakuumdest. gereinigt, kryst. als Alkoholat in Nadeln, frei von Lösungsm. in dicken Platten (Abb. im Original); es zeigte die volle Cortinwirksamkeit u. wurde als *Corticosteron* $C_{21}H_{30}O_4$ bezeichnet, dem vorläufig die Konst. VI zuerteilt wurde. F. 180—182° (korr.). $[\alpha]_D^{15} = +223 \pm 3°$ in Alkohol. Gibt mit konz. H_2SO_4 grüne Fluorescenz, red. alkal. Ag-Salzlsg., UV-Absorptionsspektr. eines α,β-ungesätt. Ketons. 2 O-Atome durch Derivv. u. indirekt als Ketogruppen nachweisbar, ein weiteres als leicht acetylierbare OH-Gruppe. Bei Oxydation mit CrO_3 entsteht eine *Säure* $C_{20}H_{26}O_4$ (IV). Die

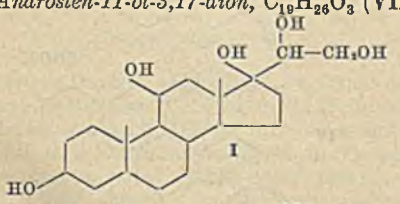


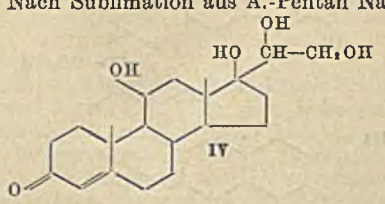
Formel IV zeigt das letzte O-Atom an der wahrscheinlichsten Stelle. Ihr sek. Charakter wird aus folgenden Verss. gefolgert: Aus *Corticosteron* (VI) werden *Ester* VII hergestellt, diese zu VIII dehydriert. VIII red. noch Ag-Salzlösung. Durch saure Verseifung von VIII entsteht das freie Oxyketon, *Dehydrocorticosteron* (IX), wahrscheinlich ident. mit *Compound A* von KENDALL, erwiesen an F., Misch-F., Krystallform. Die *Substanz K* (vgl. C. **1937**. I. 628) ist fast reines Corticosteron, so daß sie als neue Verb. zu streichen ist.

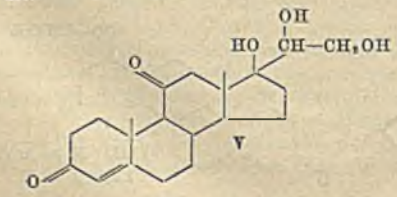
Versuche. Isolierung von III, *Substanz M u. E.*: Genau ausgearbeitete Meth. vgl. Original. III, $C_{21}H_{30}O_4$, nach Dest. im „Mol.-Kolben" bei 0,01 mm u. 190—200° aus Aceton, F. 180—182°. — *Acetat von* III, $C_{23}H_{32}O_5$, mit Essigsäureanhydrid in Pyridin bereitet, Körner oder Blättchenbüschel aus Aceton. Doppelter F. 145—146,5°, dann Nadeln 152—153° (korr.). — *Corticosteronbutyrat* aus III mit Buttersäureanhydrid in Pyridin, aus Ä.-Aceton, Nadeln, F. 170—171° (korr.). — *Corticosteronbenzoat*, aus III mit Benzoylchlorid in Pyridin, aus Aceton-Ä. Krystalle vom F. 201—202° (korr.). *Saurer Bernsteinsäureester von* III, $C_{25}H_{34}O_7$, mit Bernsteinsäureanhydrid in Pyridin, Nadeln aus Ä.-Aceton, F. 194—195°. — *Corticosteronpalmitat*, mit Palmitinsäurechlorid in Pyridin, Nadeln aus Ä.-Pentan, F. 87—93°, analog das *Oleat*, F. 79—81°. — *Dehydrocorticosteronacetat*, $C_{23}H_{30}O_5$ (VIII), aus dem Acetat VII mit CrO_3 in Eisessig, Nadeln aus Ä.-Pentan, F. 178—180,5° (korr.). — IX aus VIII mit alkoh. HCl, Platten oder Körner aus Aceton-Ä., F. 177—180° (korr.). Gibt mit konz. H_2SO_4 keine grüne Fluorescenz. — IV, $C_{20}H_{26}O_4$, aus III durch Oxydation mit CrO_3. Aus Ä. nach Hochvakuumsublimation, F. 266—272° (korr.), fast ohne Zersetzung. — *Methylester* mit CH_2N_2 bereitet, Prismen aus Ä.-Pentan nach Sublimation, F. 174—178° (korr.). — *Adrenosteron* aus Substanz M durch Oxydation mit CrO_3. Blättchen aus Ä.-Pentan, F. 217—222°. (Helv. chim. Acta **20**. 953—69. 1/10. 1937. Zürich, Techn. Hochsch.) OFFE.

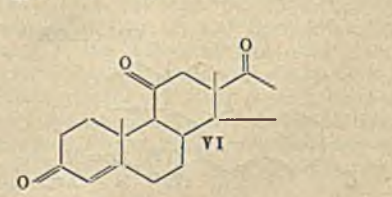
T. **Reichstein**, *Über Bestandteile der Nebennierenrinde.* XI. *Zur Konstitution der $C_{21}O_5$-Gruppe.* (X. vgl. vorst. Ref.) Die Lage des letzten O-Atoms an C_{11} für die *Substanz A* (I), des ersten Vertreters der $C_{21}O_5$-Gruppe, war wahrscheinlich gemacht (vgl. C. **1937**. II. 1027). Das letzte O-Atom steht in allen Stoffen dieser Gruppe an derselben Stelle. Für die *Substanzen E* (IV), *F. a.* (IX) u. *M* (VIII) ist jetzt die Bindungsart festgestellt worden. IV lieferte bei Oxydation mit CrO_3 *Adrenosteron* (VI). Bei Annahme der Formel V für die Substanz E müßte mit Perjodsäure ebenfalls VI entstehen; es entsteht das Oxydiketon VII, das mit CrO_3 in VI übergeht. Die Doppelbindung in α,β-Stellung zur Ketogruppe kann daher nur in 1- oder 4-Stellung liegen. Aus Analogiegründen wird die 4-Stellung angenommen. Aus VIII wurde mit Pb-Tetraacetat in schlechter Ausbeute VII gewonnen. Die Oxydation des Monoacetats (X) von VIII zum Monoacetat (XI) von IX bestätigte die angenommene Konst. u. schafft die Verb. zwischen den Stoffen VIII u. IX. — Bei den *Substanzen C* (XII) u. *D* (XIII) konnte die Funktion des letzten O-Atoms noch nicht eindeutig geklärt werden. Oxydationen von XII u. XIII u. ihrer Acetate gaben keine eindeutigen Resultate. — Eine Tabelle (vgl. Original) gibt Übersicht über die Nomenklatur der Nebennierenrindenstoffe bei verschied. Autoren. — Bei Erörterung *eventueller Möglichkeiten für die Biosynthese* werden Kohlenhydrate als Ausgangsmaterial angenommen. Erläuterung durch Formel XIV.

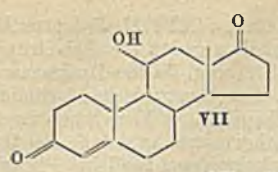
Versuche. IV erstmalig analysiert, $C_{21}H_{32}O_5$. Aus IV mit Perjodsäure *Δ^4-Androsten-11-ol-3,17-dion*, $C_{19}H_{26}O_3$ (VII). Nach Sublimation aus Ä.-Pentan Nadel-

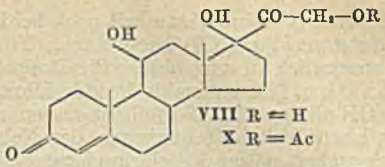


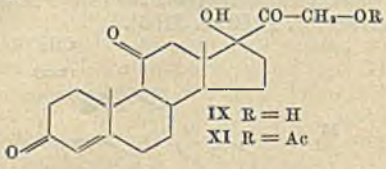


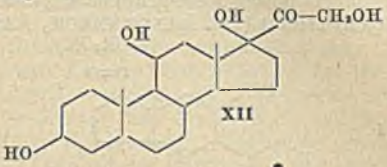


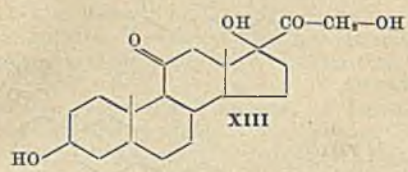


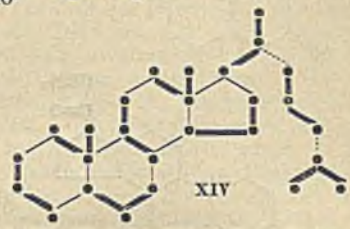










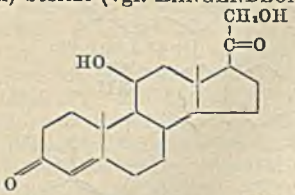


büschel, F. 189—191° (korr.). Oxydation gibt **VI**, F. 219—222°, identifiziert durch Mischschmelzpunkt. — Oxydation von **VIII** mit CrO_3 gab **VI**. — Aus **VIII** mit Essigsäureanhydrid in Pyridin (**X**), $C_{23}H_{32}O_6$, Spieße aus Essigester, F. 219—222° (korr.), aus Aceton Stäbchen, F. 223—225° (korr.). — Aus **IX** mit Essigsäureanhydrid in Pyridin (**XI**), $C_{23}H_{30}O_6$, aus Aceton zugespitzte Nadeln, F. 239—241° (korr.). — *Diacetat von* **XIII**, $C_{25}H_{36}O_7$, Nadeln aus Essigester, F. 224—226°. *Acetat von* **XII**, aus Ä. oder Bzl. Blättchen, F. ca. 204—206° (korr.); daneben ein Prod. vom F. 214—220° (korr.). Wahrscheinlich Diacetat. Oxydation des Acetats von **XIII** lieferte 2 Stoffe. Der eine: aus Ä.-Pentan Nadeln, F. 162—164° (korr.), keine Depression mit Androstan-3-ol-11,17-dion. Der zweite: schwerer lösl., aus Ä.-Pentan Blättchen, F. 207—210° (korr.). (Helv. chim. Acta **20**. 978—91. 1/10. 1937. Zürich, Techn. Hochsch.) OFFE.

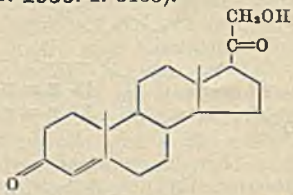
M. Steiger und **T. Reichstein**, *Desoxycorticosteron (21-Oxyprogesteron) aus Δ^5-3-Oxyätiocholensäure.* Um die Struktur des *Corticosterons* (I) u. der verwandten Nebennierenrindenstoffe zu beweisen, wurde *Desoxycorticosteron* (II) halbsynthet. dargestellt. *Δ^5-3-Acetoxyätiocholensäure* (V) (vgl. vorst. Ref.) wurde mit Thionylchlorid in das zugehörige *Säurechlorid* (VI) überführt u. daraus durch Behandlung mit CH_2N_2 das *acetylierte Diazoketon* **VII** gewonnen. Um von **VII** zu **II** zu gelangen, mußte eine Rk.-Folge gewählt werden, die die Diazoketongruppierung in die Ketolgruppierung verwandelt, ohne am Ring A unerwünschte Veränderungen herbeizuführen bzw. die die Gruppierung am Ring A umformt, ohne der Gruppierung an der Seitenkette zu schaden. In Vorverss. wurde aus **VII** mit wss. H_2SO_4 *Δ^5-3-Acetoxy-21-oxy-pregnen-20-on* (**VIII**), mit trockener HCl in Ä. *Δ^5-3-Acetoxy-21-chlor-pregnen-20-on* (**IX**) u. mit Eisessig in der Wärme *Δ^5-3,21-Diacetoxy-pregnen-20-on* (**X**) erhalten. Durch saure Verseifung von **VIII** u. **X** gewannen Vff. *Δ^5-3,21-Dioxy-pregnen-20-on* (**XI**), ebenso aus **IX** *Δ^5-3-Oxy-21-chlor-pregnen-20-on* (**XII**). An ω-Diazoacetophenon bzw. Cholesterin als Modellen wurden die Bedingungen der Rkk. an der rechten bzw. linken Mol.-Hälfte ermittelt. Im Anschluß daran wurde festgestellt, daß **XII** sich nicht in befriedigender Weise in **II** überführen läßt, es wurde vielmehr bei direkter Oxydation *Δ^4-21-Chlor-3,6,20-pregnentrion* (**XIII**) erhalten. Bei Oxydation nach vorhergehender Bromierung bekam man nach Entbromung Progesteron. Die Überführung von **VII** in **II** gelang dann durch vorsichtige alkal. Verseifung zum *Δ^5-21-Diazopregnen-3-ol-20-on* (**XIV**). Daraus stellten Vff. mit organ. Säuren in der Wärme *Δ^5-3-Oxy-21-acetoxypregnen-20-on* (**XVI**) bzw. das *Benzoxyderiv.* dar. Durch Bromierung der Doppelbindung, Oxydation mit CrO_3, Entbromung u. Verkochen mit Eisessig zur Verschiebung der Doppelbindung in die 4-Stellung wurde das *21-Acetyldesoxycorticosteron* (**XVII**) gewonnen, das durch saure Verseifung in **II** überführt wurde. Die Ausbeute betrug von der Stufe **V** bis **II** ca. 10%. Von dem biol. ungefähr ebenso wirksamen **XVII** wurden aus 1 g **V** ca. 0,2 g erhalten. — *Chem. Konst.* u. *Cortinwirksamkeit*: Außer bei **I**

u. II wurde Cortinwirksamkeit noch bei Dehydrocorticosteron (XVIII), *Substanz M* XIX u. *Substanz F. a.* (XX) beobachtet. Für die Wirksamkeit scheint die OH-Gruppe an C_{21} wesentlich zu sein, ebenso die Doppelbindung in 4-Stellung, da die Hydrierung von I, XVIII u. XX zu inakt. Prodd. führt. Die OH- u. KetoGruppen in 11-Stellung u. die OH-Gruppe in 17-Stellung haben nur geringen Einfluß. Vff. nehmen bzgl. des möglichen Wrkg.-Mechanismus der Nebennierenrindenhormone an, daß die für die Wirksamkeit nötige Ketolgruppierung eine Esterasefunktion (eventuell bei Phosphorylierungen) besitzt (vgl. LANGENBECK, BAEHREN, C. **1936**. I. 3153).

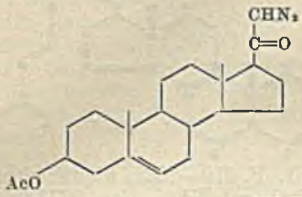
I



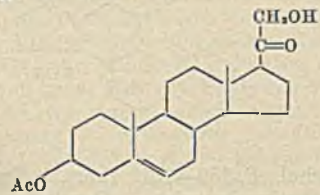
II



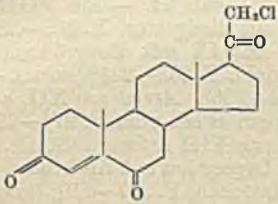
VII



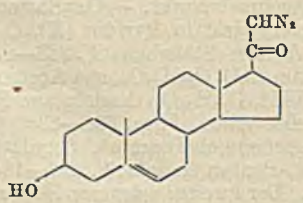
VIII



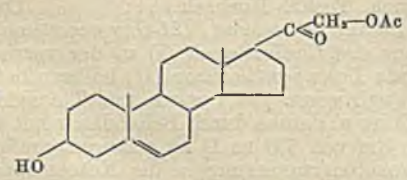
XIII



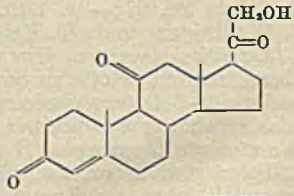
XIV



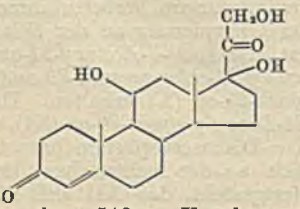
XVI



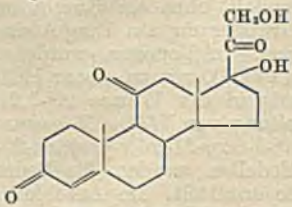
XVIII



XIX



XX



Versuche. 510 mg V gaben mit 2,5 ccm reinstem Thionylchlorid in 2,5 ccm absol. Bzl. VI, F. ca. 165° unter Zers., leicht lösl. in Bzl., beträchtlich lösl. in Äthyläther. Mit mehr Bzl. bildet sich *Δ^5-3-Acetoxyätiocholensäureanhydrid*, $C_{44}H_{62}O_7$, F. 331—332° (korr.), Blättchen, schwer lösl. in allen organ. Lösungsmitteln. — Aus VI mit CH_2N_2 in Ä. bei —10° VII, $C_{23}H_{32}O_3N_2$. Aus Ä.-Pentan hellgelbe Blättchen, F. 148—150° unter Zers., fällt nicht mit Digitonin. In der Mutterlauge das analoge 21-Chlorketon. — Mit methylalkoh. KOH lieferte VII das 3-Oxy-21-diazoketon XIV, als hellgelbe Krystallmasse mit dem F. 144° unter Zersetzung. Mit Digitonin dichte Fällung. — Aus VII mit 2-n. H_2SO_4 in Dioxan VIII, $C_{23}H_{34}O_4$, aus Ä. umkryst., F. 149—156° (korr.), fällt nicht mit Digitonin, red. alkal. Ag-Diamminlösung. — Daraus mit HCl in Methanol das *Dioxyketon* XI, aus wss. Aceton krystallisieren wasserhaltige Krystalle, F. 100—160°.

Nach Hochvakuumsublimation aus Aceton-Ä. Blättchen, F. 139—159°. Reduziert alkal. Ag-Diamminlösung. — Aus VII mit HCl-Gas in Ä. bei 0° IX, $C_{23}H_{33}O_3Cl$, Nadeln aus Ä.-Pentan, F. 139—149°, aus absol. A. Nadeln, F. 157—158° (korr.). Fällt nicht mit Digitonin, red. alkal. Ag-Diamminlösung. — Aus IX mit HCl in absol. A. XII, $C_{21}H_{31}O_2Cl$. Nach Umkrystallisieren aus Ä.-Pentan, Sublimation bei 0,02 mm u. 180° u. Umkrystallisieren aus A. Nadeln, F. 162—164°. Fällt mit Digitonin. Red. alkal. Ag-Salzlösung. — Aus XII mit CrO_3 in Eisessig bei Zimmertemp. XIII, $C_{21}H_{27}O_3Cl$. Aus Ä. Krystalle, F. 195—216°, sublimiert bei 0,01 mm u. 190° u. aus Aceton umkryst., F. 215 bis 220° (korr.). Reduziert ammoniakal. Ag-Salzlösung. Absorptionskurve sehr ähnlich der des Δ^4-Cholesten-3,6-dions. — Aus XIV mit Eisessig nach Erhitzen bis 95° XVI, $C_{23}H_{31}O_4$. Aus Aceton Nadeln, F. 184—185° (korr.). — Aus XIV mit Benzoesäure in wenig Dioxan bei 120° *Δ^5-3-Oxy-21-benzoxypregnen-20-on.* Aus Aceton-Methanol kugelige Krystallaggregate, die Lösungsmittel enthalten, F. 120—140°. Nach dem Schmelzen Erstarrung u. dann F. 171—173° (korr.). — XVI in Chlf. bei 0° bromiert, der Rückstand mit CrO_3 in Eisessig bei 20° über Nacht oxydiert. Die äther. Lsg. mit Zn-Staub u. Na-Acetat auf dem W.-Bad abgedampft, u. mit Eisessig erwärmt ergab XVII (*21-Acetoxyprogesteron*), $C_{23}H_{32}O_4$. Nach Sublimation bei 0,02 mm u. 190° Nadeln aus Aceton, F. 157—159°. $[\alpha]_D^{19} = +177 \pm 4°$. Leicht lösl. in Bzl., A., Essigester, beträchtlich in Aceton, schwer in Ä., unlösl. in Petroläther. UV-Absorption eines α,β-ungesätt. Ketons. Reduziert alkal. Ag-Salzlösung. — Aus XVII mit HCl in absol. A. *Desoxycorticosteron* (*21-Oxyprogesteron*) (II), $C_{21}H_{30}O_3$. Nach Sublimation u. Umkrystallisieren aus Aceton u. Ä. Platten, F. 141—142°. $[\alpha]_D^{22} = +178 \pm 3°$. Leicht lösl. in A. u. Aceton, schwer in Ä. u. Wasser. UV-Absorption eines α,β-ungesätt. Ketons. Reduziert alkal. Ag-Salzlösung. (Helv. chim. Acta **20**. 1164—79. 1/10. 1937. Zürich, Techn. Hochsch.) OFFE.

Georges Carpéni, *Über die Dissoziationskonstanten der Reduktinsäure und ihres Oxydationsproduktes mit Jod.* Nach dem Verf. der früheren Mitt. (C. **1936**. II. 632, 3137) wurden die Dissoziationskonstanten der *Reduktinsäure* u. ihres Oxydationsprod. mit J, der *Oxyreduktinsäure*, bestimmt. Bei ersterer ergab sich k^{20} zu $1{,}9 \cdot 10^{-5} \pm 0{,}05$, bei letzterer bei schneller Titrierung der Annäherungswert $k_0^{20} \cong 3{,}3 \cdot 10^{-9}$. (C. R. hebd. Séances Acad. Sci. **203**. 1156—58. 1936.) BEHRLE.

Augustin Boutaric und **Madeleine Roy**, *Physikalisch-chemische Untersuchungen über Proteine.* Die Proteine sind als wahre amphotere Elektrolyte aufgefaßt worden, deren Eigg. in wss. Lsgg. durch die Wasserstoffionenkonz. der Lsg. bestimmt werden. Andererseits ist angenommen worden, daß die Eiweißkörper aus Micellen bestehen, die durch Zusammenballung einer großen Zahl von Moll. entstanden sind, u. deren elektr. Eigg. durch eine selektive Adsorption von Anionen oder Kationen, die in den Lsgg. zugegen sind, hervorgerufen werden. Vf. schildert die zur Darst. der Proteine (bes. der Plasmaeiweißkörper) allg. üblichen Methoden (Aussalzen usw.). Es werden dann die Vorteile des Acetonverf. eingehend geschildert, das ein Eiweißpräp. größter Reinheit u. Unversehrtheit liefert, u. zur Isolierung von kryst. Präpp. führt. Alle bisher an Proteinen ausgeführten Unterss. sind mit Prodd. angestellt worden, die von Salzverunreinigungen nur unvollständig befreit waren. Spuren von Salzen können bes. die koll. Eigg. stark verändern. Vf. verwendet für seine Verss. vollständig salzfreie Produkte. Einzelheiten über weitere Unterss. über die Flockung von Serumalbumin u. Myxoprotein mit Resorcin, die Best. der Oberfläche großer Moll. in Lsg., den Einfl. von Salzspuren (Soda, NaCl), u. die Flockungsrk. mit Ferrihydroxyd vgl. im Original. Es wurde gefunden, daß mit Hilfe des Acetonverf. aus biol. Fll. 3 Arten von Proteinen völlig rein isolierbar sind: Albumin, Globulin u. Myxoprotein. Das Albumin kann z. B. vollkommen salzfrei in Form von Krystallen erhalten werden. An derart reinen Präpp. wurden koll. Eigg. mit Hilfe von Viscositäts- u. D.-Messungen sowie Flockungsrkk. studiert. Durch die Unterss. der Absorption der Eiweißkörper an fein verteilter Kohle u. Best. der Oberflächenspannung wurden Hinweise auf den Polymerisationsgrad der Substrate erhalten. Dabei wurde festgestellt, daß dieser Befund über die Mol.-Größe bei allen Proteinen in den verschiedensten n. u. patholog. Körpersäften nahezu gleich ist. (Ann. Physiol. Physicochim. biol. **12**. 48—76. 1936. Dijon, Fakultät der Wissenschaften, Chem.-physikal. Inst.) HEYNS.

H. Pallmann, *Zur physikalischen Chemie der Kolloide, insbesondere der Eiweißkörper.* Zusammenfassende Übersicht über die physikal. Chemie der Kolloide, soweit

*) Siehe nur S. 4342, 4346, **4355** ff., 4402.

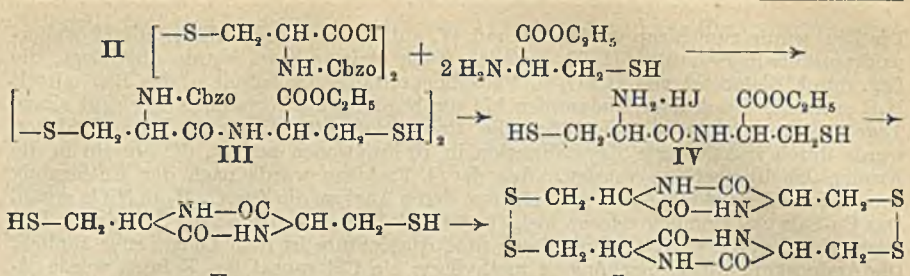
sie zu dem physikal.-chem. Zustand der Proteine in Beziehung zu bringen ist. Vf. entwickelt den Begriff des Koll., der dispersen Phasen u. Systeme, u. beschreibt dann ausführlich die Eigg. disperser Systeme in Abhängigkeit vom Dispersionsgrad. Bes. Bedeutung für die Eiweißchemie haben die Abschnitte über Stabilisierung der koll.-dispersen Systeme durch Elektrizität u. Solvatation. Es wird anschließend der chem. Grundaufbau der Proteine beschrieben, u. die damit zusammenhängenden Eigg. im physikal.-chem. Sinne bis zu den Mol.-Geww. der genuinen Proteine erörtert. Weiterhin werden sinngemäß die Zustände der Proteine als elektrostabilisierte Micellen oder solvatokrat. Systeme besprochen. Die letzten Abschnitte behandeln die topochem. Rkk. an der Oberfläche der Eiweißkörper, sowie die Ansichten über die bei der Denaturierung der Proteine eintretenden physikal.-chem. Vorgänge. (Schweiz. med. Wschr. **67**. 528—34. Juni 1937. Eidgen. Techn. Hochschule, Agrikulturchem. Inst.) HEYNS.

Calvin B. Coulter, Florence M. Stone und **Elvin A. Kabat**, *Die Struktur der Ultraviolettabsorptionsspektren gewisser Proteine und Aminosäuren.* Es wurde die UV-Absorption von Pferdeserumalbumin, kryst. Eieralbumin, Serumpseudoglobulin u. -euglobulin, Thyreoglobulin, Insulin, Pneumokokkenantikörper sowie einer Reihe von Aminosäuren (Tyrosin, Cystin, Tryptophan, Phenylalanin, Histidin, Prolin u. Oxyprolin) im Bereich von etwa 2500—3000 Å untersucht. Aliphat. Aminosäuren zeigen in der Nähe von 2500 Å keine Absorption. Bei den genannten Proteinen wurden 6—9 schmale Banden festgestellt. Da die relative Intensität u. Ausdehnung der Einzelbanden von Protein zu Protein wechselt, besitzt die Absorptionskurve für jeden Eiweißkörper eine charakterist. Form. In den Absorptionsspektren von Tryptophan, Tyrosin u. Phenylalanin konnten entsprechende schmale Banden im gleichen Wellenbereich festgestellt werden. Tryptophan u. Tyrosin zeigen 3 Banden, Phenylalanin besitzt 9 Absorptionsstreifen. Die bei den Proteinen beobachteten Banden werden auf den Geh. der Substanzen an den genannten aromat. Aminosäuren zurückgeführt. Im allg. erscheinen jedoch die Banden im Gesamtverband eines Eiweißkörpers um 10 bis 35 Å gegen höhere Wellenlängen verschoben. Als bes. bedeutungsvoll wird angesehen, daß die Absorptionsspektren von Pneumococcusantikörper u. n. Pseudoglobulin einander ähneln, aber dabei doch gewisse charakterist. Unterschiede aufweisen. Experimentelle Einzelheiten, Ergebnisse der Messungen sowie eine ausführliche Erörterung der Verss. vgl. im Original. (J. gen. Physiol. **19**. 739—52. 1936. New York, Columbia-Univ., Delamar Inst. für öffentliche Gesundheit.) HEYNS.

A. E. Mirsky und **M. L. Anson**, *Die reduzierenden Gruppen in Proteinen.* Es wurde gefunden, daß Eiweißkörper außer der SH-Gruppe noch weitere reduzierende Gruppierungen enthalten, die durch Ferricyanid oxydierbar sind. Die Aktivität dieser Gruppen wird durch Temp.-Erhöhung u. p_H-Veränderung, sowie ferner durch Denaturierung des betreffenden Eiweißkörpers erhöht. Außerdem besteht eine Abhängigkeit zu der Konz. an Ferricyanid u. der Dauer der Einwirkung. Die Zahl u. auch die Red.-Intensität dieser Gruppen ist für jedes Protein eine charakterist. Größe. Zur Beantwortung der Frage, welche Komponenten für eine derartige Wrkg. in Frage kommen, wurden *Tyrosin, Tryptophan* u. *Histidin* auf ihr Verh. gegenüber Ferricyanid untersucht. Es zeigte sich, daß die ersteren beiden Aminosäuren Ferricyanid reduzierten. Dieser Befund steht in Übereinstimmung mit der Beobachtung, daß vor allem an Tyrosin u. Tryptophan reiche Proteine bes. hohe Red.-Werte liefern. Die Unterss. wurden mit Serumglobulin, Edestin, Zein u. Gelatine durchgeführt. Einzelheiten vgl. im Original. (J. gen. Physiol. **19**. 451 bis 460. 1936. New York, ROCKEFELLER-Inst., u. Princeton, N. J.) HEYNS.

Jesse P. Greenstein, *Studien über multivalente Aminosäuren und Peptide.* VIII. *Die Synthese des Bisanhydro-l-cystinyl-l-cystins und anderer Diketopiperazine des Cystins.* (VII. vgl. C. **1937**. II. 224.) Zwecks Unters. des Verh. von Polythiolverbb. der Peptidreihe wurde das *Anhydro-l-cysteinyl-l-cystein* (V) wie folgt synthetisiert. *Dicarbobenzoxycystylchlorid* (II) wurde mit 2 Mol. *Cysteinäthylester* in Chlf. zu III kondensiert. Dessen Red. nach HARINGTON u. MEAD (C. **1936**. I. 1206) lieferte IV. Sätt. man eine Lsg. von IV in A. bei 0° mit HCl, so findet Kondensation zu V statt. V verbraucht die theoret. Menge Jod u. läßt sich durch H_2O_2 in wss. Lsg. zu dem dimeren I oxydieren. Im Gegensatz zu diesem in W. lösl. Diketopiperazin waren *Anhydro-l-cystyldi-l-γ-glutaminsäureäthylester, Anhydro-l-cystyldi-l-γ-glutaminsäuremethylester* u. *Anhydro-l-cystyldi-l-β-asparaginsäureäthylester* lediglich lösl. in Eisessig u. Formamid. *Anhydro-l-cystyldi-l-tyrosin* löst sich nur in Formamid.

Versuche. *Dicarbobenzoxy-l-cystyldi-l-glutaminsäurediäthylester*, $C_{40}H_{54}O_{14}N_4S_2$, F. 145°. — *Anhydro-l-cystyldi-l-γ-glutaminsäureäthylester*, $C_{20}H_{30}O_8N_4S_2$, F. 259°. —



Dicarbobenzoxy-l-cystyldi-l-glutaminsäuredimethylester, $C_{36}H_{46}O_{14}N_4S_2$, F. 139°. — *Anhydro-l-cystyldi-l-γ-glutaminsäuremethylester*, $C_{18}H_{26}O_8N_4S_2$, F. 258°. — *Dicarbobenzoxy-l-cystyldi-l-asparaginsäurediäthylester*, $C_{36}H_{50}O_{14}N_4S_2$, F. 145°. — *Anhydro-l-cystyldi-l-β-asparaginsäureäthylester*, $C_{18}H_{26}O_8N_4S_2$, F. 246°. — *Dicarbobenzoxy-l-cystyldi-l-tyrosinäthylester*, $C_{44}H_{50}O_{12}N_4S_2$, F. 168—175°. — *Anhydro-l-cystyldi-l-tyrosin*, $C_{24}H_{26}O_6N_4S_2$, F. 283° (Zers.). — *Dicarbobenzoxy-l-cystyldi-l-cysteinäthylester*, $C_{32}H_{42}O_{10}N_4S_4$ (III), F. 72—76°. — *Anhydro-l-cysteinyl-l-cystein*, $C_6H_{16}O_2N_2S_2$ (V), $[\alpha]_D^{23} = -62,5°$. *Halbhydrat*, F. 208° (Zers., nach Sintern bei 203°). Daraus mit konz. HCl *Cysteinylcysteinhydrochlorid*, F. 158°, $[\alpha]_D^{22} = +44,8°$. — *Bisanhydro-l-cystinyl-l-cystin*, $C_{12}H_{16}O_4N_4S_4$ (I), Zers.-P. 250°, $[\alpha]_D^{23} = +312,5°$. (J. biol. Chemistry **118**. 321—29. April 1937. Boston, Harvard Med. School.) BERSIN.

Hitoshi Ishikawa, *Säurehydrolyse von Nucleotiden.* Die Glykosidbindung von Purinribonucleotiden zeigt gegenüber der hydrolysierenden Wrkg. von H- u. OH-Ionen eine andere Empfindlichkeit als die Esterbindung. Neutrale oder alkal. Hydrolyse löst die Esterbindung, wobei die glykosid. Bindung nicht oder nur wenig angegriffen wird. Andererseits ist die Glykosidbindung gegenüber Säuren unbeständiger; es wird bei Einw. von Säuren mehr Purinbase frei als Phosphorsäure. Die hydrolyt. Spaltungen verlaufen jedoch nicht in einer Richtung. Es konnte nachgewiesen werden, daß bei der Säurehydrolyse von Nucleotiden alle theoret. möglichen Abbauprodd. nebeneinander entstehen. Je nach den gewählten Bedingungen (Temp.-Dauer der Hydrolyse, Konz. an Säure u. Substrat) wird mehr oder weniger freie Purinbase, Ribose, Phosphorsäure, Ribosephosphorsäure oder Nucleosid gebildet. Die Verss. wurden mit Hefeguanyl- u. -xanthylsäure ausgeführt. Einzelheiten über die für den Nachw. der einzelnen Spaltprodd. verwendeten Methoden u. die in ausführlichen Tabellen zusammengestellten Ergebnisse vgl. im Original. In weiteren Verss. wurde die hydrolyt. Abspaltung von Purinbasen u. Phosphorsäure aus Muskeladenyl u. -inosinsäure untersucht. (J. Biochemistry **22**. 385—96. Niigata Med. College, Biochem. Abt. [Orig.: engl.]) HEYNS.

P. Putzeys und **J. Brosteaux**, *Der Brechungsindex von Proteinen.* Die Brechungsindices von Amandin u. Hämocyanin von Helix, sowie anderer Individuen wurden bei 4 verschied. Wellenlängen (4359, 5461, 5790 u. 6563 Å) gemessen. Für Proteine im gelösten Zustand ist das spezif. Inkrement kein Maß für den Brechungsindex. Dieser Wert kann nach der GLADSTONE-DALE-Gleichung nicht exakt berechnet werden. Dagegen ist die Anwendung der LORENZ-LORENTZ-Beziehung mit weniger Fehlern behaftet. Es besteht hingegen eine konstante Beziehung zwischen den berechneten Indices innerhalb der experimentell erreichbaren Fehlergrenzen. Weitere Einzelheiten über die Unters. der Brechung von Ovalbumin, Serumalbumin u. -globulin, sowie Hämoglobin von Mensch, Pferd u. Rind, Casein, Edestin u. Gliadin. Beim Vgl. aller über die LORENZ-LORENTZ-Beziehung erhaltenen Brechungsindices ergab sich, daß der Wert n_D für die untersuchten Proteine 1,600 beträgt. (Bull. Soc. Chim. biol. **18**. 1681—1703. 1936.) HEYNS.

R. Engeland und **W. Biehler**, *Die Isolierung neuer Abbauprodukte aus salzsauren Elastinhydrolysate.* Es wird über ein Verf. zur Isolierung einer neuen Gruppe von Aminosäuren aus Salzsäurehydrolysaten von Elastin berichtet. Es handelt sich hierbei um Diaminodicarbonsäuren, von denen 5 Vertreter isoliert werden konnten. Es wird auf ähnliche Entdeckungen von SKRAUP (Ber. dtsch. chem. Ges. **37** [1904]. 1596) hingewiesen. Für diese Gruppe von Eiweißabbauprodd. wird die Bezeichnung *Sklerine* vorgeschlagen, von Skleroproteinen abgeleitet; die Zahl der C-Atome wird vorgesetzt, so z. B. Dekasklerin mit 10 C-Atomen. Zur Gewinnung dieser Körper wurden 40 g Elastin aus allantoid-occipitalen Ligamenten mit konz. HCl 6 Stdn. hydrolysiert.

Die Lsg. wurde zum Sirup verdampft, mit W. auf 200 ccm aufgefüllt u. mit Phosphorwolframsäureüberschuß u. H_2SO_4 gefällt. Nach einigen Stdn. wurde abgesaugt, die Lsg. durch Bleiacetat von H_2SO_4 u. Phosphorwolframsäure befreit u. das Blei mittels H_2S entfernt. Nach dem Abdampfen bis zur beginnenden Krystallisation wird einige Tage stehen gelassen u. schließlich die Rohleucinfraktion isoliert. Diese Fraktion wurde durch fraktionierte Krystallisation in 10 Fraktionen zerlegt, die einzeln in die Kupfersalze übergeführt wurden. Aus der 4. Fraktion wurde nach der Entfernung von Aminovaleriansäure eine Verb. erhalten, deren Analyse die Zus. $C_{13}H_{22}O_4N_2Cu$ ergab. Das Cu-Salz ist ziemlich schwer lösl. (1 : 300 bei Zimmertemperatur). Die durch Zersetzen des Cu-Salzes mit H_2S erhaltene freie Aminosäure ist dem Leucin sehr ähnlich. Die Aminosäure wurde erschöpfend methyliert; ein Chloraurat des Betains wurde jedoch nicht in krystallisiertem Zustand erhalten. Eine Identifizierung mit einer ähnlichen Aminosäure, die von den Vff. bei früheren Arbeiten erhalten worden war (Hoppe-Seyler's Z. physiol. Chem. **120** [1922]. 135), gelang nicht. Dagegen lieferte die Isolierung einer Fraktion mit dem Phosphorwolframsäurend., die angeblich Leucin enthalten soll, wichtige Ergebnisse. Der Gesamtnd. wurde mit Bleihydroxyd zerlegt, u. aus der Lsg. nach dem Einengen u. Entfernen des Pb mittels H_2S die erste Krystallfraktion isoliert. Nach Umsetzung mit CuO wurde ein wenig lösl. Salz erhalten (1,8 g), das in 3 Fraktionen zerlegt wurde. In der 2. Fraktion wurde die vorher beschriebene Substanz aufgefunden, während die 1. ein neues Hydrolysenprod. enthielt. Die 3. Fraktion stellte ein Gemisch von Kupfersalzen niedrigerer Säuren dar. Aus dem Kupfersalz der 2. Fraktion konnte jetzt auch die zugehörige freie Aminosäure erhalten werden: $C_{13}H_{24}O_4N_2$, F. 233—258°, Löslichkeit in W. bei 20° 1 : 9, Geschmack bitter, Drehung links gerichtet. Diese Verb. wurde in 3 weiteren Hydrolysen immer wieder aufgefunden, u. erhielt den Namen *Hammatin* ($\alpha\mu\mu\alpha$ = Band). Es wurde dann ein weiteres Kupfersalz von der Zus. $C_{14}H_{20}O_4N_2Cu$ isoliert, das leichter lösl. ist als das vorige. Die hieraus dargestellte freie Säure besitzt die Bruttoformel $C_{14}H_{22}O_4N_2 \cdot 1^1/_2\, H_2O$. Die Zus. des nach Methylierung erhaltenen Betainchloraurates spricht für die gleiche Formel. In verd. wss. Lsgg. wird noch ein Nd. mit Phosphorwolframsäure erhalten. Doppelbindungen sind in beiden Verbb. nicht vorhanden. Es scheint den Vff. jedoch möglich zu sein, daß hydroaromat. Strukturen vorliegen. Es wird für möglich gehalten, daß weitere ähnliche Körper aus Albuminen isoliert werden können. In Hinsicht auf weitere Einzelheiten sei auf das Original verwiesen. Mol.-Gew.-Best. u. a. Identifizierungen der neuen Eiweißspaltprodd. fehlen. (Bull. Soc. Chim. biol. **19**. 100—08. 1937.) Heyns.

Victor Grignard, Précis de chimie organique. Paris: Masson et Cie. 1937. (774 S.) 150 fr.; cart. 175 fr.

G. Powell, Laboratory manual for practical organic chemistry. Oxford: U. P. 1937. 15 s.

E. Biologische Chemie. Physiologie. Medizin.

E_1. Allgemeine Biologie und Biochemie.

A. G. Jacques, *Die Kinetik der Zellwanddurchdringung.* Das Eindringen von Ammoniak u. von Guanidin in die Zellen von *Valonia macrophysa* Kütz erfolgt durch eine reversible Rk. der Base mit sauren Teilen des Protoplasmas. Zur Prüfung, ob sich schwache oder starke Säuren in gleicher Weise verhalten, wurden ähnliche Verss. mit H_2S angestellt. Es zeigte sich, daß das in einer Zeit bis zu 5 Min. in den Zellsaft gelangte Gesamtsulfid der Konz. an H_2S in der Außenfläche proportional war. H_2S verhält sich demnach anders als NH_3, dessen Menge in der Zelle nicht in linearer Weise mit der äußeren Konz.-Erhöhung anstieg. Es wird daher angenommen, daß das H_2S durch Diffusion durch die nicht wss. protoplasmat. Oberfläche in die Zelle gelangt. (J. gen. Physiol. **19**. 397—418. 1936. New York, Rockefeller Inst., u. Bermuda, Biol. Station.) Heyns.

Eugene Macovski und **Eufrosine Macovski**, *Die Wirkung des Cetylpyridiniumund Cetylchinoliniumchlorids auf die Meeresfische.* Auf Grund einer einfachen Vers.-Anordnung wurde der Einfl. des *Cetylpyridinium-* u. *Cetylchinoliniumchlorids* auf die Atembewegung verschied. Gattungen von Seefischen untersucht. Die tox. Wrkg. dieser Verbb., welche sich. viel rascher beim Auflösen derselben im umgebenden Medium als bei intraperitonealer Injektion, in einer Verminderung der Frequenz der Atembewegung äußert, läßt sich an Hand von charakterist. „Vergiftungskurven" verfolgen. Trotz gewisser Analogien dieser Kurven mit denen, welche man bei der Erstickung der Tiere mit

CO_2 erhält, muß man bei den Cetylderivv. einen komplizierteren Vergiftungsmechanismus annehmen, wobei nach ihrem Eindringen durch die Kiemen in das Blut die Curarisierung des neuromuskulären Syst. eine maßgebliche Rolle spielt. (Arch. Scienze biol. **22**. 437 bis 456. 1936. Agigea, Zoolog. Station.) Bär.

Eugene Macovski und **Eufrosine Macovski**, *Untersuchungen über die Permeabilität lebender Membranen. I. Permeabilität des Kiemenepitheliums von „Atherina hepsetus L." für Cetylchinoliniumchlorid.* (Vgl. vorst. Ref.) Für die Ermittlung der Gesetzmäßigkeiten der Durchlässigkeit des Kiemenepithels der Fische für tox. Verbb. — als Modell für das Studium der Permeabilitätsvorgänge lebender Membranen — wird, auf Grund des Fickschen Diffusionsgesetzes, eine „Vergiftungsgleichung" entwickelt, welche eine Beziehung zwischen der Konz. der gelösten tox. Verb., der „maximalen ungiftigen Konz." u. der „Vergiftungszeit" zum Ausdruck bringt. Die Gültigkeit dieser Gleichung bzw. die Konstanz von Konz. × Vergiftungszeit für verschied. Konzz. wurde am Eindringen des *Cetylchinoliniumchlorids* durch die Kiemenwand von *Atherina hepsetus L.* geprüft (Methodik vgl. auch vorst. Ref., Tabellen u. Abb. im Original). Bei höheren Konzz. auftretende Abweichungen vom Diffusionsgesetz sind durch eine größere Durchdringungsgeschwindigkeit dieser Verb. infolge Verminderung der Oberflächenspannung zu erklären. (Naunyn-Schmiedebergs Arch. exp. Pathol. Pharmakol. **185**. 309—22. 1937. Timisoara, Techn. Hochschule, u. Agigea, Zoolog. Station.) Bär.

S. I. Barbaschewa, *Regulierung des Wasserumsatzes bei Fröschen in Süßwasser und Salzlösungen.* Die von Adolph beschriebene Beobachtung, daß Frösche in schwachen NaCl-Lsgg. an Gewicht zunehmen, konnte bestätigt werden. Diese Erscheinung wird durch eine Verringerung des Eindringens des W. mit Erhöhung der NaCl-Konz. im äußeren Medium entsprechend dem osmot. Gradienten erklärt. Gleichzeitig mit dem W. treten auch die Chloride durch die Haut ein, die ein Zurückhalten einer gewissen W.-Menge (die nicht durch die Nieren abgeschieden werden kann) bewirkt. Die Schlußfolgerung von Adolph über die Existenz bes. physikal.-chem. Kräfte, die entgegen der osmot. Kraft wirken, bestehen daher nicht zu Recht. (J. Physiol. USSR [russ.: Fisiologitscheski Shurnal SSSR] **20**. 1071—82. 1936. Leningrad, Inst. für experimentelle Medizin.) Klever.

O. E. Nudolskaja, *Die mitogenetische Ausstrahlung des Blutes und ihre Bedeutung in der frühen Diagnostik des Gebärmutterkrebses.* Die Verss. des Vf. haben die bekannten Tatsachen über das Vorhandensein der mitogenet. Ausstrahlung des Blutes bei gesunden Menschen u. das Fehlen derselben im Blut der carcinomösen Kranken bestätigt. Nach dem Durchführen einer Therapie stellt das Blut der Krebskranken im Falle des Erfolgs seine Eig. zum Ausstrahlen wieder her; dies geschieht nicht sofort nach Entfernung der Krebsgeschwulst, sondern erst nach 5—6 Monaten. Wenn nach einer langen Genesungsperiode, während welcher die mitogenet. Ausstrahlung imstande war, sich wiederherzustellen, ein Rezidiv eintritt, verschwindet die mitogenet. Eig. des Blutes aufs neue. Die Unters. der mitogenet. Ausstrahlung des Blutes ist eine der wertvollsten Methoden der frühen Diagnostik des Krebses der weiblichen Genitalsphäre u. eine der besten Kontrollmethoden des Zustandes der Kranken nach der Behandlung. (Arch. Gynäkol. **163**. 30—49. 1936. Moskau, Geburtshilflich-gynäkol. Klinik des 2. Medizin. Inst.) Baertich.

* **F. K. Paulmann**, *Über die Wirkung von Keimpflanzenextrakten auf das Wachstum von Fibroblastenkulturen.* An Hühnerfibroblastenkulturen wird festgestellt, daß Preßsäfte u. Extrakte von Mais- u. Sonnenblumenkeimpflanzen eine Steigerung des Flächenwachstums bewirken. Diese Präpp. stimulieren also die Wanderung u. auch die Teilung der embryonalen tier. Zelle. Für alle Messungen dienten zu Verss. u. Kontrolle stets Schwesterhälften einer Kultur, die in verschied. Carrel-Flaschen, aber unter gleichen Ernährungsbedingungen wuchsen. Aus ungekeimten Samen ließen sich bisher keine wachstumsfördernden Extrakte erhalten; die wirksamsten Präpp. wurden bei den Sonnenblumen aus den Keimblättern, bei Maiskeimlingen vor allem aus den Halmen extrahiert. Vf. glaubt, daß die wirksame Komponente in den Pflanzen locker an Eiweiß gebunden ist, wodurch die Hitzeempfindlichkeit u. die Fällbarkeit mit 50%ig. A. in Preßsäften u. die entgegengesetzten Eigg. in Extrakten getrockneter Keimpflanzen verständlich würden. Der Faktor kann auf Grund seiner Eigg. nicht ident. sein mit einer der *Bios*komponenten; für die *Auxine* ist bereits früher (A. Fischer, zit. in C. **1933**. II. 3302) die Unwirksamkeit bei Gewebekulturen nachgewiesen. Die eventuelle Identität mit dem von Kollath (C. **1933**. II. 3584) studierten *HG*-Faktor läßt sich wegen der verschied. Testmethodik noch nicht feststellen. Es bestehen auch Übereinstimmungen

in den Eigg. mit dem wirksamen Prinzip des Embryonalextraktes. (Arch. exp. Zellforsch. **20**. 253—71. 8/10. 1937. Berlin, Univ.) ERXLEBEN.

E_2. Enzymologie. Gärung.

Theodor Wense, *Über ein scheinbar kälteliebendes Ferment. Acetylcholin*, dessen Verh. im Protoplasma einzelliger Tiere (BAYER u. WENSE, C. **1936**. II. 641) den Gedanken an eine physiol. Rolle dieses Esters nicht nur bei Wirbeltieren, sondern auch bei den niedersten Tieren nahelegt, wird von Paramaeciumkulturen u. Auszügen aus solchen gespalten. Die Spaltung erfolgt in der Kälte (4°) u. bei Zimmertemp. rascher als bei 37°. Dies beruht auf Hemmung der Esterase durch *Histamin*, welches bei höherer Temp. durch begleitende Bakterien in den Auszügen an Pantoffeltierchen gebildet wird. (Fermentforschg. **15** (N. F. 8). 291—301. 24/7. 1937. Innsbruck, Univ.) HESSE.

Hideo Katagiri und **Kakuo Kitahara**, *Racemiase, ein Enzym, das die Racemisation von Milchsäuren katalysiert.* Unter 30 geprüften Mikroorganismen enthielt nur Staphylococcus ureae, *Racemiase.* Leuconostoc (l-Bildner) u. Lacotbacillus plantarum (d,l-Bildner) bildeten immer spezif. Milchsäureformen, während Änderungen der opt. Eigg. der Gärungsmilchsäuren mit Lactobacillus Sake (d-, d,l- u. d,l + d-Bildner) beobachtet wurden, wenn die Kultivierungsbedingungen variiert wurden (Kohlenhydrat, N-Quelle u. Temp.). Diese Unterschiede werden mit der Anwesenheit von Racemiase in der Bakterienzelle in Zusammenhang gebracht. (Biochemical J. **31**. 909—14. 1937. Kyoto, Univ., Dep. of Agricult.) SCHUCHARDT.

C. Angelo Contardi und **Carla Ravazzoni**, *Untersuchungen über die enzymatische Spaltung von Hefenucleinsäure.* (Vgl. C. **1935**. I. 1075. **1936**. II. 2146.) (Arch. ital. Biol. **92** (N. S. 32). 64—75. 1934.) HESSE.

Konosuke Ogawa, *Über die fermentative Lysolecithinbildung.* Es gelang, aus Pferdepankreas (vgl. BELFANTI u. ARNAUDI, C. **1933**. II. 3706) ein Trockenpräp. herzustellen, welches aus *Lecithin* Lysolecithin von stark hämolyt. Wrkg. bildete. Das Präp. ist in trockenem Zustande gut haltbar; die Lsgg. verlieren ihre Wirksamkeit auch im Eisschrank allmählich. Die optimale Wrkg. liegt bei $p_H = 9,4$. Das Ferment wirkt auf α- u. β-Lecithin in gleicher Weise. *Cephalin* wird ebenfalls angegriffen nach Bldg. von *Lysocephalin.* Das Ferment ist ebenso wie das entsprechende Ferment aus Schlangengift (UDAGAWA, C. **1937**. II. 3015) bei schwach saurer Rk. ($p_H = 4,6$) beständiger als bei alkal. Reaktion. Es ist wenig empfindlich gegen Erwärmen; selbst bei 100° wird in 30 Min. noch nicht eine vollständige Inaktivierung erzielt. — $CaCl_2$, KCN, NaF oder Urethan sind in einer Konz. von $^1/_{100}$-mol. ohne Einfl. auf die Bldg. von Lysolecithin. — *Pankreaslipase* (von welcher die Lsg. durch Erwärmen auf 60° befreit werden kann) ist ohne Einw. auf Lecithin oder Lysolecithin. — Vf. schlägt vor (vgl. UDAGAWA, l. c.), daß das Ferment, welches auf das Phosphatid unter Abspaltung von 1 Mol Fettsäure wirkt, *Phospholipase* genannt wird. (J. Biochemistry **24**. 389—405. Nov. 1936. Cliba, Medizin. Akad. [Original: dtsch.]) HESSE.

Rudolf Abderhalden, *Das Vorkommen von Polypeptidasen in der Milch.* Im Gegensatz zu HIEDUSCHKA u. KOMM (C. **1931**. II. 1013) findet Vf. in Frauenmilch *Dipeptidase* u. *Polypeptidase.* Diese Fermente lassen sich in frischer, roher oder entrahmter Frauenmilch an der Wrkg. auf d,l-Leucylglycin, d,l-Leucylglycylglycin u. d,l-Alanylglycylglycin nachweisen. Auch in Trockenpulvern, die durch Trocknen von entrahmter Milch über H_2SO_4 u. P_2O_5 im Vakuumexsiccator hergestellt wurden, lassen sich die Enzyme nach Extraktion mit 87%ig. Glycerin nachweisen. Der Nachw., daß die Enzyme nicht etwa von Bakterien stammen, wurde durch Unters. nach Filtrieren durch bakteriendichte Filter erbracht, sowie dadurch, daß Reinkulturen der in Frauenmilch gefundenen Bakterien (B. coli; Staphylococcus aureus; hämolyt. Streptokokken) die Polypeptide nicht spalten (Proteine werden dagegen gespalten). — Von Kuhmilch werden die Dipeptide u. Polypeptide nicht gespalten. Bes. auffallend ist, daß *Glycyl-l-tryptophan* von Frauenmilch in kürzester Zeit gespalten wird, während es von Kuhmilch, wenn überhaupt, erst in einigen Stdn. hydrolysiert wird. Gemische von Frauenmilch u. Kuhmilch wirken ebenso rasch wie Frauenmilch allein, woraus geschlossen wird, daß ein Hemmungskörper in der Kuhmilch nicht vorhanden ist. (Fermentforschg. **15** (N. F. 8). 302—10. 24/7. 1937. Halle a. S., Univ.) HESSE.

H. K. Barrenscheen und **Th. Jachimowicz**, *Zur Frage der Konstitution der Adenosintriphosphorsäure.* II. (I. vgl. C. **1933**. II. 2851.) Knochenphosphatase nach MARTLAND u. ROBISON spaltet unter bestimmten Vers.-Bedingungen $^1/_3$ der H_3PO_4 der Adenosintriphosphorsäure als anorgan. Phosphat ab. Der wesentliche Teil der

abgespaltenen H_3PO_4 gehört dem schwer hydrolysierbaren Anteil an, während die leicht hydrolysierbaren Phosphorsäurereste kaum angegriffen werden. (Biochem. Z. **292**. 350—55. 11/9. 1937. Wien, Univ., Inst. f. mediz. Chemie.) SCHUCHARDT.

Ernesto Afferni, *Bestimmung der Wirksamkeit einiger Invertasen des Handels.* 3 Invertasen des Handels wurden nach der Meth. JOHNSTON, REDFERN u. MILLER (C. **1936**. I. 1643) auf ihre Wirksamkeit geprüft. Die erhaltenen Werte stimmen unter sich sehr gut überein, jedoch zeigten die 3 Prodd. sehr große Wrkg.-Unterschiede. (Ind. saccarif. ital. **30**. 286—89. Juni 1937. Genua, Univ.) GRIMME.

* **Vagn Hartelius**, *Untersuchungen über die Methode, das Wachstum der Hefe durch Änderung des p_H in der Nährlösung zu messen.* Die von BOAS (C. **1937**. I. 4804) angegebene Meth., das Wachstum der Hefe u. damit den Wuchsstoffgeh. des Substrates in einer bestimmten Nährlsg. durch die Beziehung: p_H + log Zellzahl = konst. zu errechnen, ist nur unter gewissen Bedingungen anwendbar. Man erhält gute Werte, solange die Wuchsstoffzusätze groß sind, etwa einer Würzekonz. von $^1/_8$—2% entsprechend, jedoch völlig unbrauchbare Ergebnisse (Abweichungen bis weit über 1000%) bei Zufuhr geringerer Wuchsstoffmengen. Im Anwendungsbereich der Beziehung läßt sich log Zellzahl durch log Trockengewicht ersetzen. Vf. glaubt, daß die Meth. allg. brauchbar für die Wuchsstoffbest. wird, wenn man eine Vgl.-Skala benutzt, die die Änderung von p_H u. Wachstum bei zahlreichen bekannten Wuchsstoffzusätzen angibt. (Planta **27**. 287—94. 23/8. 1937. Copenhagen, Carlsberg Labor.) ERXLEBEN.

T. J. B. Stier und **J. N. Stannard**, *Eine kinetische Analyse der endogenen Atmung von Bäckereihefe.* Es wurde die Atmung von intakten Hefezellen (*Saccharomyces cerevisiae*) in nicht nährenden Medien untersucht. Es wurde gefunden, daß 2 Vorgänge nebeneinander herlaufen. Es findet einmal konstanter O_2-Verbrauch u. entsprechende CO_2-Abgabe ($R \cdot Q = 1$) statt. Ein zweiter zeitlich veränderlicher Faktor ist abhängig von der Konz. eines Substrates S, das als Glykogen erkannt werden konnte. Diese Phasen der Atmung sind vom Alter der Hefe u. verfügbarer Substratmenge abhängig. Der Ausdruck „endogene Respiration" wird der Bezeichnung Autofermentation vorgezogen. (J. gen. Physiol. **19**. 461—78. 1936. Cambridge, Harvard-Univ., Biol. Inst.) HEYNS.

T. J. B. Stier und **H. N. Stannard**, *Stoffwechselsystem und Abbau der Kohlenhydratreserven in der Bäckereihefe.* Es konnte gezeigt werden, daß vorhandenes Glykogen bei der endogenen Atmung der Hefe eine große Rolle spielt (vgl. das vorst. Ref.). Bei Fortsetzung der Unterss. wurde festgestellt, daß der Abbau derartiger Kohlenhydratreserven offenbar ein reiner Atmungsvorgang ist. Der Mangel des endogenen Rk.-Syst. an Empfindlichkeit gegenüber niedrigen Konzz. an Monojodessigsäure, das Fehlen einer anaeroben CO_2-Bldg. u. der Entstehung von A. beweist, daß eine Vergärung beim Abbau der Kohlenhydratreserven nicht eintritt. O_2-Verbrauch u. CO_2-Entw. laufen vielmehr immer parallel, d. h. der Respirationsquotient ist konstant gleich 1. Dieser Wert verändert sich nur bei Eingriffen, die eine Zerstörung der n. protoplasmat. Struktur zur Folge haben, wie Zerreiben der Zellen mit Sand, Plasmolyse mit Toluol u. hyperton. Salzlsgg. u. anderes. In diesem Falle wurde anaerob. CO_2 gebildet, unter gleichzeitiger Ansammlung von Äthylalkohol. (J. gen. Physiol. **19**. 479—94. 1936. Cambridge, Harvard-Univ., Biol. Inst.) HEYNS.

Alexander Janke, *Über den Sauerstoffverbrauch und das Redoxpotential der Essigsäurebakterien.* Bact. ascendeus zeigt in Acetatpufferlsg. (p_H = 5,49) bei Ggw. von Acetaldehyd ein um 100 mV höheres Elektrodenpotential als bei Ggw. von Alkohol. Bei der höheren Bakteriendichte hatte sich nahezu $^1/_3$ des verwendeten A. als Acetaldehyd angehäuft, bei der kleineren Einsaat dagegen nur $^1/_6$. Das Überwiegen der A.-Oxydation gegenüber der Aldehyddehydrierung bewirkte ein niederes Potential bei großer Bakterieneinsaat. Bei Lüftung wurde anfangs ein höheres Potential festgestellt als ohne Lüftung. Im Verlauf der Verss. glichen sich jedoch die Unterschiede aus. (Arch. Mikrobiol. **8**. 348—52. 17/9. 1937. Wien, Techn. Hochschule, Inst. f. biochem. Technol.) SCHUCHARDT.

E_3. Mikrobiologie. Bakteriologie. Immunologie.

F. Giral, *Über die charakteristischen Lyochrome der Gruppe der fluorescierenden Bakterien.* 800 l synthet. Nährbodens werden mit B. pyocyaneus, B. fluorescens, liquefaciens u. B. putidus gezüchtet u. folgende Beobachtung über den entstandenen fluorescierenden Farbstoff gemacht. Er hat bei Anwesenheit von NH_3 eine schwachgrüne Farbe u. blaugrüne Fluorescenz. Bei Säure verschwindet die Farbe. Der Farb-

stoff wird durch Oxydationsmittel u. durch Luft zerstört, bes. in alkal. Medium; dialysiert so schnell wie anorgan. Elektrolyte, was eine eiweißartige Zus. ausschließt u. ein kleines Mol. voraussetzt. Er fällt quantitativ in saurem Medium durch P-Wo-Säure u. in konz. Lsg. mit Baryt, Goldchlorid u. Pikrolonsäure. Im Spektr. u. im chem. Verh. zeigt er Ähnlichkeit mit Lactoflavin u. mit Xantopterin. Vielleicht handelt es sich um ein Zwischenglied zwischen Lyochromen (Alloxazinderivv.) u. Pterinen (Purinderivv.). Der gelbe Farbstoff der alten Kartoffel ist nicht ident. mit dem Bakterienfarbstoff, er ist vielleicht ein Pterin. Mittels chromatograph. Adsorptionsanalyse wurde ein zweiter Farbstoff entdeckt, der vielleicht ident. mit Pyorubin ist. (An. Soc. espan. Física Quím. **34**. 667—93. 1936. Heidelberg, Inst. für Chemie, Kaiser-Wilhelm-Inst. für med. Forschung.) BAERTICH.

B. N. Mitra, *Die Racemisierung der Proteine des Choleravibrios und verwandter Organismen.* I. *Die Diaminosäuren.* Die Eiweißkörper verschied. Vibriostämme geben gleiche Analysenwerte; auch wurden bei der Unters. der Verteilung des Stickstoffes nach VAN SLYKE keine Unterschiede gefunden. Demnach sind offenbar die zum Aufbau dieser Eiweißkörper dienenden Aminosäuren quantitativ die gleichen. Es zeigte sich jedoch, daß nach dem Racemisierungsverf. von WOODMAN Unterschiede erkennbar sind, die die Annahme von mindestens 2 verschied. Proteinen in der Vibriogruppe gerechtfertigt erscheinen lassen. Protein I wird zumeist aus pathogenen Vibrios erhalten; es zeigt eine Anfangsdrehung von —80°, die bei 240-std. Einw. von $^1/_2$-n. Alkali langsam auf —19° absinkt. Protein II zeigt eine Anfangsdrehung von —74°, die nach gleicher Behandlung auf —14° absinkt; dieser Eiweißkörper wird hauptsächlich in nichtpathogenen Vibrios gefunden. Um etwa vorhandene Unterschiede in der Struktur von Protein I u. II zu erkennen, wurden die racemisierten Eiweißkörper hydrolysiert u. die erhaltenen Aminosäuren auf ihre opt. Eigg. untersucht u. verglichen. Einzelheiten über die Gewinnung der Vibrioproteine sowie über Racemisierung u. Hydrolyse der Eiweißkörper (14,2 bzw. 15,3 g) u. die Trennung der Gemische vgl. im Original. Aus den erhaltenen Ausbeuten an *Hexonbasen* u. deren opt. Verh. geht hervor, daß sich *Histidin* u. *Lysin* in Protein I u. Protein II nicht unterscheiden. Histidin wird durch die Alkalibehandlung der genuinen Proteine in beiden Fällen vollständig racemisiert, während Lysin unangegriffen bleibt. Es wird daraus abgeleitet, daß Lysin in beiden Eiweißkörpern eine Endstellung in den Ketten einnimmt, während Histidin mehr eingebaut zu sein scheint. *Arginin* verhält sich verschieden. Im Protein I wird es teilweise, im Protein II jedoch vollständig racemisiert. Es wird daher angenommen, daß Arginin in den beiden Eiweißkörpern in verschied. Weise eingebaut ist, da die Alkaliein w. bei der Racemisierung an verschied. Stellen angreifen muß. (Indian J. med. Res. **23**. 573—78. 1936. Calkutta, All-Ind. Inst. f. Hygiene u. Volksgesundh.) HEYNS.

B. N. Mitra, *Die Racemisierung der Proteine des Choleravibrios und verwandter Organismen.* II. *Die Monoaminosäuren.* Bei der Isolierung der Hexonbasen aus den racemisierten Proteinen I u. II aus Choleravibrionen zeigte sich, daß Arginin in diesen Eiweißkörpern in verschied. Weise eingebaut sein muß (vgl. das vorst. Ref.). Die Unterss. wurden auf einen Vgl. der Monoaminosäuren, die nach der Hydrolyse der vorher durch Alkalibehandlung racemisierten Proteine erhältlich sind, ausgedehnt. Isolierung u. Reinigung der einzelnen Aminosäuren erfolgte bei beiden Proteinen in gleicher Weise. Die aus je etwa 100 g racemisierten Protein I u. II erhaltenen Ausbeuten an Abbauprodd. waren in beiden Fällen nahezu identisch. Einzelheiten über Hydrolyse u. Isolierung (Butylalkoholverf. nach DAKIN kombiniert mit dem Esterverf. nach E. FISCHER) vgl. im Original. Isoleucin, Phenylalanin, Serin u. Cystin wurden nicht aufgefunden. Ausbeuten und Drehungen waren: Glykokoll 4,8 u. 4,0%, Alanin 6,4 u. 5,1%, ($[\alpha]_D$ beide 0), Valin 3,0 u. 3,4% ($[\alpha]_D$ beide 0), Leucin 10,5 u. 11,2% ($[\alpha]_D$ 0,0 u. —8,8°), Tyrosin 4,9 u. 4,0% ($[\alpha]_D$ beide 0), Asparaginsäure 1,9 u. 2,4% ($[\alpha]_D$ beide 0), Glutaminsäure 12,7 u. 13,8% ($[\alpha]_D$ = +9,5° u. 0), Prolin 3,3 u. 3,8% ($[\alpha]_D$ = —62 u. —39°), Oxyprolin 2,1 u. 1,5% ($[\alpha]_D$ = —70 u. 72°). Während demnach Alanin, Valin, Tyrosin u. Asparaginsäure in das Eiweißmol. in gleicher Weise vollständig eingebaut sind, nimmt Leucin u. Protein II die Endstellung einer Polypeptidkette ein; im Protein I ist Leucin jedoch mehr innerhalb des Mol. gebunden. Glutaminsäure wurde nur aus I in opt.-akt. Form erhalten, so daß es am Ende einer Peptidkette stehen muß; in II ist es dagegen im Innern eingebaut. Prolin wurde teilweise akt. aus I u. weniger akt. aus II isoliert; in beiden Eiweißkörpern ist das Prolin demnach in verschied. Weise gebunden. Oxyprolin wurde aus beiden Eiweißkörpern in gleich hoher Aktivität isoliert. Auf Grund der Ergebnisse der Verss. wird an-

genommen, daß die in Vibriostämmen vorhandenen Eiweißkörper auf 2 verschied. Arten zurückgeführt werden können, die gewisse Strukturunterschiede aufweisen, aber gleiche Zus. an Baustein besitzen. (Indian J. med. Res. **23**. 579—88. 1936. Calkutta, All-Indisches Inst. f. Hygiene u. Volksgesundheit.) Heyns.

H. E. Fierz, W. Jadassohn und **W. G. Stoll**, *Azofarbstoffe und Immunbiologie. Aufhebung anaphylaktischer Azoproteinüberempfindlichkeit durch p-Phenylarsinsäureazofarbstoffe.* In Anlehnung an Arbeiten von Landsteiner (C. **1924**. II. 708 u. folgende), in denen gezeigt wurde, daß es möglich ist, im Tiervers. eine durch Vorbehandlung mit Azoproteinen erzeugte anaphylakt. Überempfindlichkeit durch nachträgliche Injektion von Azofarbstoffen mit gleicher Gruppierung aufzuheben, zu „neutralisieren", haben Jadassohn u. Schaaf (Arch. Dermatol. Syphilis **170** [1934]. 33) nachgewiesen, daß der Farbstoff aus diazotiertem Atoxyl u. β-Naphthol die anaphylakt. Rk.-Fähigkeit auf das entsprechende Azoprotein aufhebt. Bei der Nacharbeitung dieser Verss. an Meerschweinchen, die durch Azoprotein, dargestellt mit diazotierter p-Arsanilsäure u. Diazoaminobenzol-4′-sulfon-2′-carboxyl-4-arsinsäure, anaphylaktisiert waren, nach der Methode von Schultz-Dale (C. **1937**. II. 3473) fanden Vff., daß zur „Neutralisation" der Azoproteinüberempfindlichkeit ein Farbstoff mit der Gruppe —N=N— notwendig sei. Zur exakten Auswertung dieser Beobachtung würden nach der gleichen Meth. „Neutralisationsverss." mit je einem Farbstoff, der die Gruppe —N=N— (4-Phenylarsinsäureazonaphthol-1-methyläther), die Gruppe —NH—N= (4-Phenylarsinsäurehydrazonnaphthochinon-1) u. die Gruppe —N=N—NH— (Diazoaminobenzol-4′-sulfon-2′-carboxyl-4-arsinsäure) enthielt, durchgeführt. Es ergab sich, daß die Azoproteine die Bindung —N=N— enthalten (das Vork. der anderen untersuchten Gruppen ist noch unsicher) u. daß die „neutralisierende" Substanz genau die gleiche Gruppierung haben u. behalten muß wie das Eiweißprod., welches die Überempfindlichkeit bewirkte. — Auf die Bedeutung dieser Feststellungen für die Salvarsantherapie wird hingewiesen.

Versuche. *4-Phenylarsinsäureazoprotein* vgl. C. **1918**. II. 47. — *Trinatriumsalz der Diazoaminobenzol-4′-sulfon-2′-carboxyl-4-arsinsäure*, $C_{13}H_9O_8N_3SAsNa_3$, durch Kuppeln von diazotierter 4-Aminophenylarsinsäure in essigsaurer bis neutraler Lsg. mit 6-Amino-3-sulfonbenzoesäure u. Aussalzen des Rk.-Prod. mit NaCl. Zers. bei 210°. Verwendet wurde 1% Trinatriumsalz in physiol. NaCl-Lösung. — *4-Phenylarsinsäurehydrazonnaphthochinon-1*, $C_{16}H_{13}O_4N_2As$, aus in verd. HCl diazotierter 4-Aminophenylarsinsäure u. in A. gelöstem β-Naphthol. Ziegelrote Krystalle. Farbumschlag bei p_H = 7,4—8. Verwendet in 2%ig. Lösung. — *4-Phenylarsinsäureazonaphthol-1-methyläther*, $C_{17}H_{15}O_4N_2As$, durch Behandlung des Azofarbstoffes aus 4-Aminophenylarsinsäure u. α-Naphthol in wss. A. u. NaOH mit Dimethylsulfat bei ca. 60°. Goldgelbe Blättchen. Gibt bei der Red. mit Na-Hyposulfit 4-Aminophenylarsinsäure u. 4-Aminonaphthol-1-methyläther, der jedoch nicht isoliert werden konnte. Zwecks Verwendung im Tiervers. wurde der Farbstoff mittels H_2SO_4 (100%ig) von 0° in die wasserlösl. *Sulfosäure*, $C_{17}H_{15}O_7N_2SAs$, übergeführt. — Zur Orientierung über den Kupplungsvorgang wurden ferner der *Monoazofarbstoff aus diazotierter 4-Aminophenylarsinsäure* u. *Phenol*, $C_{12}H_{10}O_4N_2AsNa$, u. der *Disazofarbstoff* aus vorst. Verb. u. einem weiteren Mol. 4-Aminophenylarsinsäure, $C_{18}H_{16}O_7N_4As_2$, hergestellt. (Helv. chim. Acta **20**. 1059—77. 1/10. 1937. Zürich, Univ., Eidgen. Techn. Hochschule u. Dermatolog. Klinik.) Maurach.

Georg Hensel, *Erhöhung und Verlängerung der tuberkulösen Allergie beim Meerschweinchen durch Vorbehandlung mit abgetöteten Tuberkelbacillen in Verbindung mit Lanolin und Vaselin.* Die schwache u. flüchtige Allergie, die beim Meerschweinchen durch eine Vorbehandlung mit abgetöteten Tuberkelbacillen hervorgerufen werden kann, wird wesentlich verstärkt, wenn die durch Erhitzung auf 65° abgetöteten Bacillen in der Menge von 5 mg in 1 ccm Lanolin oder Vaselin aufgeschwemmt den Meerschweinchen injiziert wurden. Der Lanolinimpfstoff ist besser verträglich, die notwendige Bacillenmenge kann auch auf 1 mg herabgesetzt werden. (Beitr. Klinik Tuberkul. spezif. Tuberkul.-Forschg. **90**. 387—90. 18/9. 1937. Berlin, Charité.) Schnitz.

E_4. Pflanzenchemie und -physiologie.

R. A. Brink und **W. L. Roberts**, *Der Cumaringehalt von Melilotus dendata.* Es wurde eine bitterstofffreie Form von *Melilotus* gefunden, die in ihrer Morphologie wesentlich von den bekannten süßen Formen abweicht u. als eine einjährige Rasse des sonst zweijährigen *Melilotus dendata* bestimmt wurde. Eine ausgedehnte Unters.

der verschiedensten geograph. Formen von *Melilotus dendata* hat ergeben, daß in Blatt u. Sproß weniger als 0,001% Bitterstoffe enthalten sind. In den Samen finden sich geringe Bitterstoffmengen, die ca. $^1/_{10}$ des Geh. von *Melilotus alba* u. *offizinalis* ausmachen. (Science [New York] [N. S.] **86**. 41—42. 9/7. 1937. Wisconsin, Univ.) Stumm.

A. N. Beloserski, *Über Nucleoproteide und Nucleinsäuren von Keimlingen der Sojabohne.* (Vgl. C. **1937**. I. 3658.) Durch wss. Extraktion von Keimlingen der Sojabohne wurde ein *Nucleoproteid A* erhalten, das anscheinend aus einem echten *Nucleoproteid* (I) u. einem Salz aus *Nucleinsäure* (II) u. *Protein* (III) besteht. Die Trennung konnte durch Einw. von Alkali, Eisessig u. Pikrinsäure erreicht werden. Das *Nucleoproteid A* stellt ein bei der Extraktion gebildetes künstliches Gemisch dar. Auf Grund ihrer Zus. gehört II zum Typus der *Hefenucleinsäure*; sie bildet einen Bestandteil des Cytoplasmas ebenso wie das Protein III. Dagegen entstammt I dem Zellkern, da es seiner Zus. nach der *Thymonucleinsäure* sehr nahe steht; der Proteinanteil gehört nicht zur Klasse der Protamine bzw. Histone u. unterscheidet sich eindeutig vom Protein des Cytoplasmas. (Biochim. [russ.: Biochimija] **1**. 255—68. 1936. Moskau, Staatl. Univ., Botan. Inst.) Bersin.

A. N. Beloserski und **S. D. Tschigirew**, *Über den Nucleinkomplex der Keimlinge von Schneidebohnen.* (Vgl. vorst. Ref.) Bei der Aufteilung des extrahierten Nucleinkomplexes der Keimlinge von Schneidebohnen wurden analoge Beobachtungen wie bei der Sojabohne gemacht. (Biochim. [russ.: Biochimija] **1**. 134—46. 1936.) Bersin.

A. Kiesel, *Über Variationen in der Zusammensetzung der Eiweißkörper pflanzlicher Objekte und ihre Ursache.* Unter Mitarbeit von **P. Agatow**, **E. Besinger** und **M. Kastrubin**. Während der Samenreife wurden bei Weizen, Roggen u. Lein Verschiedenheiten in der Zus. der Eiweißstoffe festgestellt, kenntlich an der bei der Hydrolyse veränderten Ausbeute an einzelnen Aminosäuren. Ähnliches wurde auch für die Proteine von *Asp. niger* bei Abänderung der Kulturbedingungen beobachtet. Die Ursache wird in der Einw. intracellulärer Proteinasen gesehen. (Biochim. [russ.: Biochimija] **1**. 201—17. 1936. Moskau, Staatsuniv.) Bersin.

David R. Goddard, *Die reversible Hitzeaktivierung bewirkend Keimung und vermehrte Atmung in den Ascosporen von Neurospora tetrasperma.* Die *Hitzeaktivierung* von *N. tetrasperma Ascosporen* ist ein reversibler Prozeß, da die aktivierten Sporen durch Verhinderung der Atmung in einen 2. Ruhezustand übergehen, der durch Erhitzen wieder aufgehoben wird. Die Aktivierung erzeugt zuerst eine wesentliche Steigerung der Atmung. Werden die Zellen mit *Jodacetamid* vergiftet, so wird die Keimung unterdrückt, ohne daß die auf die Aktivierung folgende Atmung wesentlich beeinflußt wird. Wohl aber wird der 2. Anstieg der Atmung, der mit der Keimung verbunden ist, verhindert. Die Atmung der Sporen ist cyanidempfindlich. Die Aktivierung hat eine krit. Temp. bei ca. 49—52°. (J. gen. Physiol. **19**. 45—60. New York, Lab. of the Rockefeller-Inst. f. Med. Res. and Woods Hole, Mar. Biol. Lab.) Schuchardt.

* **W. G. Clark**, *Ascorbinsäure in der Avenakoleoptile.* In den Koleoptilen etiolierter Avenakeimlinge ist beträchtlich viel *Ascorbinsäure* (I) vorhanden, u. zwar ist, auf Frischgewicht berechnet, die Konz. der red. I höher in den Spitzen, die der oxydierten Verb. höher in den Basalteilen. Übereinstimmend hiermit wird red. I leichter durch Extrakte aus der Basis als aus den apikalen Teilen oxydiert. — Bei Lichtpflanzen entspricht die Verteilung der I in der Koleoptile der des Chlorophylls, sie ist jedoch nicht von der Anwesenheit des Chlorophylls abhängig, da sie in derselben Weise, wenn auch in geringerer Menge, in Dunkelpflanzen vorhanden ist. Im Licht findet eine stärkere Synth. der I in der Koleoptilspitze statt, wahrscheinlich aus einer im Samen vorhandenen inakt. Vorstufe; die akt. Verb. findet sich nicht im keimenden Samen. I ist kein Zellstreckungshormon u. verstärkt auch nicht die Wrkg. des *Auxins* im Avena- oder Erbsentest. (Bot. Gaz. **99**. 116—23. Sept. 1937. Pasadena, California Inst. of Technol.) Erxleben.

M. Gudlet und **E. Kardo-Sysojeva**, *Die Oxydation der Ascorbinsäure (Vitamin C) in Pflanzen.* Auf Grund von Bestimmungen der *Dehydroascorbinsäure* (I) u. *Ascorbinsäure* (II) in ultrafiltrierten u. nichtfiltrierten Pflanzensäften wird angenommen, daß die Umwandlung von II in I u. darüber hinaus der gemeinsamen Wrkg. des O_2 u. nichtfiltrierbarer Oxydationssysteme zuzuschreiben ist. (C. R. [Doklady] Acad. Sci. URSS [N. S.] **14**. 307—11. 1937. Leningrad.) Bersin.

W. M. Blanchard, *Wachsende Erkenntnis der Bedeutung des Tryptophans als Muttersubstanz phytochemischer Vorgänge.* Histor. Darst. der Entw. der Kenntnis verschied., zum Tryptophan in mehr oder weniger enger Beziehung stehender Alkaloide.

Im einzelnen werden erwähnt: Hypaphorin, Physostigmin, Harmalaalkaloide, Yohimbin u. Bufotenin. (Proc. Indiana Acad. Sci. **45**. 124—29. 1936. De Pauw Univ.) HEIMHOLD.

C. A. Ludwig und **Franklin E. Allison**, *Untersuchungen über die Diffusion von Stickstoffverbindungen aus gesunden Leguminosenknöllchen oder Wurzeln.* Die Arbeit bezweckt eine Reproduktion der Ergebnisse VIRTANENs (vgl. C. **1931**. II. 1305; **1933**. I. 2710), nach denen in Gemeinschaft mit Leguminosen wachsende Pflanzen von diesen durch Ausscheidung N-haltiger Verbb. in den Boden ausreichend mit N versorgt werden, so daß sie auf N-freiem Boden gedeihen können. Es wurden Kombinationen verschied. Leguminosen mit Nichtleguminosen in N-freiem Quarzsand gezogen, dem außer N alle nötigen Mineralbestandteile zugesetzt waren. Die Kulturen wurden beim Ansatz sterilisiert u. dann unsteril weitergezogen. Die Ergebnisse VIRTANENs (vgl. C. **1937**. I. 2192) konnten nicht bestätigt werden. Die Nichtleguminosen wurden nicht gefördert, u. aus dem Boden ließen sich keine N-haltigen Verbb. als Ausscheidungsprodd. der Leguminosen feststellen. Es wird versucht, diese Ergebnisse durch die Vers.-Bedingungen zu erklären. (Bot. Gaz. **98**. 680—95. Juni 1937. Washington, U. S. Dep. of Agric.) STUMMEYER.

Emil L. Smith, *Der Einfluß von Licht und Kohlendioxyd auf die Photosynthese.* Vf. beschreibt eine opt. Anordnung, die den Boden eines Testgefäßes beim WARBURGschen Meßverf. mit einer Lichtintensität bis zu 282000 Meterkerzen zu bestrahlen gestattet. Damit wurde die Photosynth. bei *Cabomba caroliniana* in einem großen Bereich der Intensität u. der CO_2-Konz. studiert. Die erhaltenen Werte ließen sich durch die Gleichung $K\,I = p/(p^2_{max.} - p^2)^{1/2}$ ausdrücken, wobei p die Größe der Photosynth. bei der Lichtintensität I, $p_{max.}$ den asymptot. Maximalwert der Photosynth. angibt. Die Abhängigkeit von der CO_2-Konz. wird durch die gleiche Funktion wiedergegeben, wenn I die CO_2-Konz. bedeutet. Die von anderen Autoren u. mit anderem Pflanzenmaterial erhaltenen Größenwerte stimmen im allg. gut auf die angegebene Formel. Für die Abhängigkeit zwischen CO_2-Konz. u. Photosynth. gilt das nur, wenn die Diffusion nicht als begrenzender Faktor auftritt. Die Gleichheit der kinet. Verhältnisse bei verschied. Pflanzen läßt auf Gleichheit des chem. Mechanismus schließen. Vf. erörtert zum Schluß, daß auf Grund der Formeln für die photochem. Rk. ein komplexer Mechanismus (mehr als eine Lichtrk.) anzunehmen ist, was übereinstimmen würde mit der WARBURGschen Beobachtung, wonach die Red. e i n e s CO_2-Mol. 4 Quanten erfordert. (J. gen. Physiol. **20**. 807—30. 20/7. 1937. New York, Columbia Univ.) ERXL.

Robert Emerson und **Lowell Green**, *Über die Natur der Blackmanschen Reaktion bei der Photosynthese.* Nach den angeführten Verss. besteht zwischen der BLACKMANschen Rk. u. der Peroxydzers. durch Katalase kein Zusammenhang. Vff. empfehlen daher, WARBURGs Acceptortheorie als Grundlage für eine Theorie der Assimilation neu zu prüfen. (Vgl. C. **1936**. II. 117.) (Plant Physiol. **12**. 537—45. April 1937. Pasadena, Cal., KERCKHOFF Lab. of Biol.) STUMMEYER.

Hans Gaffron, *Wirkung von Blausäure und Wasserstoffperoxyd auf die Blackmansche Reaktion in Scenedesmus.* Während bisher allg. gefunden wurde, daß durch HCN die BLACKMANsche Rk. gestoppt, die Atmung dagegen je nach Pflanzenart u. Bedingungen gefördert oder gehemmt wird, wurde jetzt in Scenedesmus ein Objekt gefunden, dessen Atmung durch HCN stark herabgesetzt, dessen Assimilation jedoch kaum gestört wird. Diese Tatsache, die einen Beleg für die Unabhängigkeit beider Vorgänge voneinander liefert, ermöglicht es, die Assimilation ohne den störenden Einfl. durch die Atmung zu untersuchen. Da die H_2O_2-Spaltung in Scenedesmus ebenso HCN-empfindlich ist wie in anderen Pflanzen, die BLACKMANsche Rk. jedoch unempfindlich ist, kann der Katalase keine Rolle in der Assimilation zukommen. Ihr allg. beobachtetes gleiches Verh. gegen HCN ist rein zufällig. Die Katalase hat lediglich eine Schutzwrkg. des assimilator. App. gegen H_2O_2 aus eventuellen Autoxydationen. Auch energet. ist die Bldg. eines Peroxydes sehr unwahrscheinlich. Aus Verss. mit Zellen, deren assimilator. Syst. durch geeignete H_2O_2-Konzz. zur Hälfte oxydiert ist, läßt sich schließen, daß die eigentliche Red. nicht unter Beteiligung des Chlorophyllmol. abläuft u. dieses nicht die Rolle eines Photofermentes spielt, sondern lediglich als Sensibilisator wirkt. Prinzipiell ist die CO_2-Red. in jeder lebenden Zelle möglich. Das Besondere der Photosynth. liegt darin, daß die nötige Energie nicht aus dem Zellstoffwechsel stammt, sondern der vom Chlorophyll absorbierten Energie entnommen wird, also unter Energiegewinn verläuft. (Biochem. Z. **292**. 241—70. 31/8. 1937.) STUMMEYER.

Ruth Beall, *Über den Elektrolytaustausch zwischen Wurzeln und Säurelösungen.* Es wird durch fortlaufende Leitfähigkeitsmessungen untersucht, welche Änderungen

durch das Wurzelsyst. von Lupinus albus in den Lsgg. von HCl, H_2SO_4, HNO_3, Ameisen-, Essig- u. Propionsäure in Konzz. von $2 \cdot 10^{-5}$ bis $16 \cdot 10^{-5}$ bei 22 u. 28° hervorgerufen werden. Die Hauptwrkg. besteht in einer Erhöhung des p_H auf 6. Dieser Wert wird nach 2—4 Tagen erreicht u. zeigt einen Gleichgewichtszustand mit dem p_H der Wurzeln an. Durch $H^{\cdot}$-Aufnahme, die entsprechend der Säurekonz. der Lsg. stärker ist, treten Schädigungen bis zur Nekrose der Wurzeln auf, wodurch osmot. bedingte Erhöhungen der Leitfähigkeit hervorgerufen werden. In Lsgg. organ. Säuren findet besseres Wachstum statt als in mineralsauren Lösungen. (Plant Physiol. **12**. 455—70. April 1937. Philadelphia, Univ. of Pennsylvania.) STUMMEYER.

* **G. Sollazzo**, *Pflanzenwachstumsteigernde Substanzen.* Besprechung der sogenannten Auxintheorie. An Stelle von Hormonen lassen sich, wie die orientierenden Verss. des Vf. zeigen, andere stark wirkende Verbb. verwenden, z. B. *Strychnin-* u. *Barbitursäureverbindungen.* (Boll. chim. farmac. **76**. 368—73. 15/7. 1937. Sesto San Giovanni.) GRI.

John W. Mitchell und **William E. Martin**, *Wirkung von Indolylessigsäure auf Wachstum und chemische Zusammensetzung etiolierter Bohnenkeimlinge.* An Phaseolus vulgaris wurden die Wrkgg. einer 3%ig. *β-Indolylessigsäure*-Lanolinpaste studiert. Behandlung der ersten Internodien etiolierter Keimlinge verursachte Kallus- u. Wurzelbldg. an den betreffenden Stellen. Der gesamte Sproß behandelter Pflanzen zeigte geringere Zunahme an Volumen, Länge, Frisch- u. Trockengewicht als bei den Kontrollen. Das histol. Bild der mit Indolylessigsäure bestrichenen Gebiete glich völlig dem gleichaltriger Pflanzen, die bei abwechselnd Licht u. Dunkel aufgewachsen waren. — Durch quantitative Best. von Frisch- u. Trockengewicht, Stärke, Zucker u. Stickstoffgeh. in verschied. Teilen der Pflanzen wurde festgestellt, daß die Nährstoffe von den Kotyledonen aufwärts nur bis zur Einw.-Stelle der Indolylessigsäure transportiert wurden. Histolog. ließ sich keine mechan. Blockierung bzw. Entw.-Hemmung der Leitgewebe feststellen. (Bot. Gaz. **99**. 171—83. Sept. 1937. Chicago, Univ.) ERXLEBEN.

Siegfried Windisch, *Der Einfluß einiger organischer Säuren auf die Keimung der Askosporen von Bombardia lunata Zckl.* Die *β-Indolylessigsäure* hat unter guten Keimungsbedingungen keine stimulierende Wrkg. auf die Keimung von Askosporen von Bombardia lunata. Die Gesamtkurve der Keimung bietet das Bild einer Schädigungskurve. Die Ergebnisse mit *Malein-*, *Wein-* u. *Essigsäure* gleichen denen mit β-Indolylessigsäure. Es wird eine Hypothese aufgestellt, um die zwischen den Mengen gekeimter Sporen bei verschied. Säurekonzz. aufgefundenen Beziehungen zu erklären. Es wird angenommen, daß bei jedem Stoff, der einem Pilz zur Verfügung steht, sich Nährwert u. Reizwert zu 100% ergänzen. Bei den Kurven aller Säuren wird an einem charakterist. Punkt ein Knick beobachtet, der dadurch erklärt wird, daß unter einer bestimmten Säurekonz. die Säure in der zur Keimung zur Verfügung stehenden Zeit nicht mehr die ganze Sporenmembran durchdringen kann. Noch geringere Säuremengen können die Keimprozente erhöhen, wenn der Wrkg. des Reizgeh. ein etwa gleicher Nährgeh. entspricht wie bei Malein-, Wein- u. Essigsäure. (Arch. Mikrobiol. **8**. 321—47. 1937. Frankfurt a. M., Univ., Botan. Inst.) SCHUCHARDT.

H. M. Sinclair, *Wachstumsfaktoren für Phycomyces.* In einem Medium von Glucose, Asparagin u. anorgan. Salzen zeigte Phycomyces bei Zusatz von Pyrimidin mit Thiazol starkes Wachstum, bei Zusatz von Thiazol mit dem Amid der Nicotinsäure mittleres Wachstum. Eine neutrale Lsg. von Vitamin B_1 wirkte auch nach Erhitzen im Autoklav während 2 Stdn. auf 125° noch als Wachstumsfaktor. (Nature [London] **140**. 361. 28/8. 1937. Oxford, Dep. Biochem.) SCHWAIBOLD.

Marianne Tutschová, *Die Fasziation bei Phaseolus Multiflorus und Wuchsstoff.* Die Verbänderung der Keimblatt-Triebe bei *Phaseolus multiflorus* wird durch relativen Wuchsstoffmangel bei Übermaß von Reservestoffen verursacht. Durch Verkleinerung der Keimblätter läßt sich beweisen, daß die Bldg. der Fasziationen von der absol. Menge der eigentlichen Reservestoffe ziemlich unabhängig ist. Zufuhr von *Heteroauxin* (in der Nährlsg. oder als Paste auf verschied. Organen der Keimlinge) setzt den n. ziemlich hohen Prozentsatz der Verbänderungen sowie die Stärke ihrer Ausbldg. stark herab. Wird der in den Keimlingen vorhandene natürliche Wuchsstoff durch Eosin, UV- oder Röntgenbestrahlung inaktiviert, so steigt die Bldg. fasziierter Kotylare. Hiermit ist ein Beweis für die wichtige Rolle des Wuchsstoffs bei den Gewebekorrelationen erbracht. (Planta **27**. 278—86. 23/8. 1937. Brünn [Brno], Landwirtsch. Hochschule.) ERXLEBEN.

F. E. Gardner und **Paul C. Marth**, *Bildung parthenokarpischer Früchte durch Besprengen mit Wuchsstoffen.* Bei *Ilex opaca* tritt Fruchtbldg. normalerweise nur nach

Bestäubung auf. Parthenokarpie wird erreicht, wenn die weiblichen Blüten zu irgendeinem Zeitpunkt nach dem Öffnen mit wss. Wuchsstofflsg. besprengt werden. Von den angewandten Verbb. (*Indolylessigsäure, Indolylpropionsäure, Indolylbuttersäure, Naphthalinessigsäure*) ist letztere am wirksamsten, u. zwar noch in einer Verd. von 1 : 10^6, u. ruft auch am raschesten das Ansetzen der Früchte hervor. Bei den niedrigen Konzz. ist tägliches Besprengen weit erfolgreicher als einmaliges. Während die Kontrollen nach der Fruchtbldg. sämtlich neues Sproßwachstum zeigen, ohne dabei ihre Früchte zu verlieren, tritt die zweite Wachstumsperiode bei den behandelten Pflanzen in geringerem Prozentsatz auf u. geht stets mit Abwerfen der Früchte parallel. Wuchsstoffbehandlung von Erdbeeren während der Blütezeit bewirkt Entw. äußerlich n., aber natürlich embryoloser Früchte. Bei einer Apfel- u. einer unfruchtbaren Weinbeerenart wurden vorläufig keine positiven Ergebnisse erzielt. (Bot. Gaz. **99**. 184—95. Sept. 1937. Beltsville, Maryland, Bur. of Plant Ind.) ERXLEBEN.

V. I. Tovarnitskij und **T. L. Rivkind**, *Hormonbehandlung von Samen — ein landbautechnisch durchführbarer Prozeß.* Vff. ließen Weizen vor der Aussaat in Harn- oder Hefeextraktlsgg. verschied. Konz. keimen (teilweise mit nachfolgender Yarovisation) u. stellten danach einen deutlich höheren Ernteertrag fest; vor allem war das Verhältnis Korn zu Stroh zugunsten des ersteren verschoben. Da mit Harn nichtträchtiger Stuten ein größerer Effekt erzielt wurde u. kryst. *Folliculin* keine Wrkg. zeigte, wird der günstige Einfl. den anwesenden pflanzlichen Hormonen zugeschrieben. Wicken reagierten nicht auf Hormonbehandlung, an Runkelrüben dagegen wurde vom ersten Tage an ein günstiger Einfl. auf das Wachstum festgestellt. (C. R. [Doklady] Acad. Sci. URSS [N. S.] **15**. 363—67. 1937. Moscow, Labor. of Biochem. of the All-Union Sci. Inst. of Northern Grain Farm.) ERXLEBEN.

B. S. Zakharov, *Das Problem der Yarovisation von Perilla.* Durch Yarovisation wird bei *Perilla* die Entw. der Fortpflanzungsorgane beschleunigt. Optimale Bedingungen sind 25°, 40% Feuchtigkeit u. eine Yarovisationsdauer von 10—16 Tagen. Bei niedriger Temp. ist die Entw.-Förderung gering, bei höherer Temp. besteht die Gefahr, daß die Keime austrocknen oder Hyperwuchs zeigen. (C. R. [Doklady] Acad. Sci. URSS [N. S.] **15**. 369—70. 1937. Krasnodar, Labor. of Agrophysiol., Inst. of Oil Bearing Cultures.) ERXLEBEN.

E_5. Tierchemie und -physiologie.

Glen Wakeham und **H. F. Halenz**, *Die Verteilung von Eisen in gewissen Geweben normaler und anämischer Albinoratten.* Vff. geben eine Meth. zur Gewinnung von annähernd blutfreiem Gewebe an u. bestimmen den Fe-Geh. von 4 Arten in blutfreiem Gewebe in 33 n. u. 26 anäm. Albinoratten. Während der Entw. der Stoffwechselanämie verlieren die Skelettmuskeln wenig oder kein Fe, der Herzmuskel ungefähr $^1/_4$, die Niere fast $^1/_2$ u. die Leber mehr als $^1/_2$. (J. biol. Chemistry **115**. 429—34. 1936. Boulder, Univ. of Colorado, Dep. of Chem.) BAERTICH.

Ernst Müller, *Der Metallgehalt der Gallensteine und der Galle,* In der Asche menschlicher Blasengalle werden Fe, Mn, Al u. Ni gefunden, während im Gegensatz zu den Gallensteinen Cu, Pb, Cr, Zn u. Co fehlen. In 1000 g Gallensteinen sind enthalten: 0,1400 g Cu, 0,0583 g Pb, 0,2837 g Fe, 0,0292 g Mn, 0,0021 g Al, 0,0044 g Cr, 0,0014 g Zn, 0,0001 g Ni, 0,0010 g Co, 13,83 g Ca, 0,0564 g Mg, 0,7767 g Na, 0,2313 g K, 0,3254 g Li, 0,3254 g SiO_2 u. 4,157 g PO_4. Die entsprechenden Werte für Galle sind auf jeweils 100 g Asche berechnet: 0,0388 g Fe, 0,0048 g Mn, 0,0112 g Al, 0,0012 g Ni, 0,6585 g Mg, 25,92 g Na, 8,536 g K, 0,3588 g SiO_2, 22,19 g PO_4. (Biochem. Z. **286**. 182—85. 1936. Marburg/Lahn, Univ., Pathol. Inst.) BAERTICH.

Paul Meunier, *Über das Vorhandensein und die Verteilung von Aluminium im tierischen Gewebe.* Vf. fand bei Pflanzenfressern Mengen zwischen 1,6—16,0 mg Al pro kg Organ. Die Verteilung zwischen Muskel u. Schleimhaut entspricht derjenigen von Pb, Mn u. Zn. Pankreas enthält am meisten Al. Es ist in Tieren 50—100-mal mehr vorhanden als in Pflanzen. (C. R. hebd. Séances Acad. Sci. **203**. 891—94. 1936.) BAERTICH.

W. S. Ssadikow, *Eine neue Methode zur Isolierung von Aminosäuren, Peptiden und Cyclopeptiden aus Proteinhydrolysaten.* (Vgl. C. **1937**. I. 4807. 3347 u. früher.) Da die Isolierung von Cyclopeptiden aus Proteinhydrolysaten infolge der Undurchsichtigkeit der Aufarbeitungsoperationen keinen sicheren Schluß auf die Anwesenheit dieser cycl. Strukturen im Ausgangsmaterial zuläßt, wurde ein neues mildes Verf. der Aufarbeitung der Hydrolysate ausgearbeitet, das im wesentlichen in der Neutralisation

der schwefelsauren Lsgg. mittels Kalkmilch, in der Extraktion der Gipspaste mittels A. nebst anschließender Trocknung des Extrakts mittels CaO u. schließlich in der Extraktion (SOXLETH) des wasserfreien Gipsrückstandes mittels Ä., Chlf., Eisessig (*Cyclopeptide*), Methanol (Ba-Salze einiger Aminosäuren) u. W. (Ca-Salze einiger Aminosäuren) besteht. Die restlichen Aminosäuren können noch in Kupfersalze verwandelt werden, welche sich durch Methanol u. Aceton bzw. W. ausziehen lassen. Eine Variante dieses Verf. besteht in der Umwandlung der Aminosäuren in alkohollösliche Hydantoine mittels KCNO. (C. R. [Doklady] Acad. Sci. URSS [N. S.] **14**. 313—15. 1937.) BERSIN.

H. Steudel, *Untersuchungen über die Nucleinsäuren der Pankreasdrüse. II. Die Allonucleinsäure.* (I. vgl. C. **1935**. II. 1731.) Das nach HAMMARSTEN aus der Pankreasdrüse isolierbare Nucleoproteid kann in einfacher Weise bei gleichbleibender Zus. leicht dargestellt werden. Es konnte festgestellt werden, daß die Nucleoproteide Salze aus Nucleinsäure bas. Eiweißkörper darstellen, u. aus den Komponenten im Reagensglas erhalten werden können. Die Unters. der Nucleinsäure des Pankreasproteids führte bisher nicht zu endgültigen Formulierungen. Verunreinigungen von *Thymonucleinsäure* können bei Isolierungsverss. stören. Die *Allonucleinsäure* wurde zunächst nach vollständiger Hydrolyse auf ihren Geh. an Adenin u. Guanin untersucht. Ferner wurde festgestellt, daß man aus dem Mol. der Hefenucleinsäure die Guanylsäure durch alkal. Hydrolyse vollständig abspalten kann. In der Allonucleinsäure aus Pankreasproteid ist ein Teil der Guanylsäure ($^1/_2$) durch alkal. Hydrolyse leicht abspaltbar, während der andere Teil fester mit anderen einfachen Nucleinsäuren verbunden ist. Zur weiteren Unters. der hier vorliegenden Verhältnisse wurden Verss. angestellt, die zur Abtrennung der Allonucleinsäure über das Bariumsalz führten. Das Bariumsalz wurde mit Schwefelsäure zerlegt u. dann mit Kupferacetat die Allonucleinsäure ausgefällt. Die quantitative Aufspaltung des Kupfersalzes sollte nach JONES durch fraktionierte Krystallisation der Brucinsalze nach alkal. Hydrolyse vorgenommen werden. Ein Modellvers. mit Hefenucleinsäure verlief jedoch zu unbefriedigend, um das kostbare Material aus dem Pankreasproteid dafür einzusetzen. Es läßt sich daher bisher nur etwas über die Größe des Anteils der Guanylsäure u. der Adenylsäure am Aufbau des Allonucleinsäuremol. aussagen. Das Verhältnis von Guanin zu Adenin ist 4 : 1. 1 Mol. Allonucleinsäure enthält demnach zumindest 5 einfache Nucleinsäuren. Cytosylsäure kann aus den Mutterlaugen isoliert werden, so daß noch mindestens ein 6. Glied hinzukommt. Die Ähnlichkeit mit der Hefenucleinsäure ist auffallend, es sind jedoch Unterschiede vorhanden. (Hoppe-Seyler's Z. physiol. Chem. **241**. 84—92. 1936. Berlin, Univ., Physiol.-chem. Inst.) HEYNS.

* **Paul Baumgarten**, *Ergebnisse der Hormon- und Vitaminchemie.* Zusammenfassende Übersicht. (Z. physik. chem. Unterr. **50**. 154—63. Juli/Aug. 1937.) KLEVER.

J. M. Robson, *Über die Wirkung des Testosterons auf den Uterusmuskel und das Endometrium des Kaninchens.* Im Anschluß an Befunde von KLEIN u. PARKES (C. **1937**. II. 423) wurde bei kastrierten Kaninchen, die mit Follikelhormon vorbehandelt waren, nach Zuführung von 9—12 mg *Testosteronpropionat* eine Umwandlung der Uterusschleimhaut zur Sekretionsphase hervorgerufen; darüber hinaus ergab sich in vitro u. in vivo eine Hemmung der Rk. des Uterusmuskels auf Oxytocin; das relative Verhältnis der beiden Wirkungen war jedoch ein anderes, als es bei Verwendung von *Progesteron* beobachtet wird. Der hemmende Einfl. auf den Uterusmuskel zeigte sich nämlich auch, wenn am Endometrium keine oder nur eine geringe Umwandlung festzustellen war. Mit 4 mg *Testosteron* wurde noch keine Wrkg. erhalten; *Androstandiol* u. *Androstendion* waren mit 12 mg ebenfalls inaktiv. (Quart. J. exp. Physiol. **26**. 355—59. Mai 1937. Edinburgh, Univ., Departm. of Pharmacology.) WESTPHAL.

Carl A. Dragstedt, Moore A. Mills und **Franklin B. Mead**, *Nebennierenrindenextrakt beim anaphylaktischen Shock des Hundes.* Voraus gegebener *adrenaler Rindenextrakt* verhindert bei sensibilisierten Hunden nicht den akuten anaphylakt. Shock, dagegen scheint er die Schwere der Rk. abzuschwächen. (J. Pharmacol. exp. Therapeut. **59**. 359—64. April 1937. Chicago, Ill., Northwestern Univ. Med. School, Dep. Physiol. and Pharmak.) MAHN.

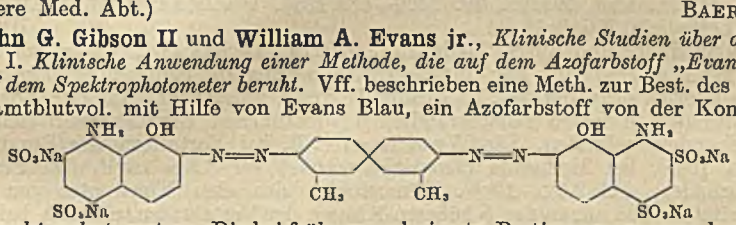
Everett I. Evans, S. Szurek und **R. Kern**, *Chemische Blutuntersuchungen bei überlebenden nebenschilddrüsenlosen Hunden.* Es wird berichtet, daß Hunde nach Fortnahme der Nebenschilddrüsen trotz anormalen Ca/P-Verhältnisses ohne Tetaniesymptome 9 Monate überlebten. Na, K, Mg, Cl waren im Blut kaum geändert; Ca gering, P hoch, beide im Bereich der üblichen Tetaniewerte. Die Vff. glauben, daß dieser überraschende Effekt nicht in allen 5 Fällen durch Gewebsreste, sondern vielmehr

durch einen neuromuskulären Ausgleich zustande kommt. (Endocrinology **21**. 374—79. 1937. Chicago, Univ., Dep. of Physiol.) H. DANNENBAUM.

B. Lustig, T. Ernst und **E. Reuss**, *Die Zusammensetzung des Blutes von Helix pomatia bei Sommer und Wintertieren.* Die Unters. der Blutzus. von Sommer- u. Wintertieren von Helix pomatia (Weinbergschnecke) ergab: Im Sommer enthält das Blut 2,4% Eiweiß, das zu 97,7% aus Globulin besteht. Die Fällungsgrenzen für $(NH_4)_2SO_4$-Lsgg. liegen bei 36,5 u. 57,5%. Cholesterin war nicht nachweisbar. Die Werte für Rest-N u. freien Zucker sind gering, während der Kohlenhydratgeh. der Serumeiweißkörper verhältnismäßig hoch ist (6,51%). Die Elektrolyte bestehen hauptsächlich aus Na (137 mg) u. Chloriden (198,8 mg). Die K- u. Mg-Werte sind gleich, die von Ca höher, die P_2O_5 niedriger als bei den Mammalia. Bei Tieren im Winterschlaf nehmen Gesamt-N, Globulin, Eiweißzucker u. Chloride um 36—42% zu. Hoch ist die Zunahme des Ca (57,86%), des Albumins (68,3%), des Rest-N (104,0%) u. des Mg (158,0%). Der anorgan. P zeigt eine Zunahme von 12,2%. Die starke Zunahme des Mg-Geh. im Winter ist wahrscheinlich die Ursache des Winterschlafes. (Biochem. Z. **290**. 95—98. 1937. Wien IX, Person-Stiftung Labor.) BAERTICH.

Werner W. Siebert und **Heinz Seffert**, *Blutgruppen und Blutstrahlung.* Unter gewissen physiol. u. patholog. Bedingungen geht die Fähigkeit des Blutes, mitogenet. Strahlen auszusenden, verloren, so bei Ermüdung u. im Greisenalter, ferner bei verschied. Krankheiten, u. a. bei Krebs. Bei Unters. der Gründe dieses Versiegens stießen Vff. auf eine bisher unbekannte Eig. des Blutes. Wird kräftig strahlendes Blut zweier gesunder Personen in vitro zu gleichen Teilen gemischt, so bleibt die Strahlung nur dann erhalten, wenn die Mischung eine ganz bestimmte Kombination der Blutgruppen darstellt; im anderen Falle erlischt sie. Vff. beschreiben im einzelnen die Verhältnisse. Die Messungen wurden nach den in obigen Reff. wiedergegebenen Methoden durchgeführt. (Biochem. Z. **287**. 109—12. 1936. Berlin, ROBERT KOCH-Krankenhaus, II. innere Med. Abt.) BAERTICH.

John G. Gibson II und **William A. Evans jr.**, *Klinische Studien über die Blutmenge. I. Klinische Anwendung einer Methode, die auf dem Azofarbstoff „Evans Blau" und auf dem Spektrophotometer beruht.* Vff. beschrieben eine Meth. zur Best. des Plasma- u. Gesamtblutvol. mit Hilfe von Evans Blau, ein Azofarbstoff von der Konst.:



u. des Spektrophotometers. Die bei früheren colorimetr. Bestimmungen vorgekommenen Fehler werden durch Anwendung des Photometers auf ein Minimum herabgesetzt. Einzelheiten vgl. Original. (J. clin. Invest. **16**. 301—16. 1937. Boston, Harvard Med. School, Dep. of Med.) BAERTICH.

John G. Gibson II und **William A. Evans jr.**, *Klinische Studien über die Blutmenge. II. Die Beziehungen des Plasmas und der Gesamtblutmenge zum venösem Druck, Blutgeschwindigkeitsverteilung, physikalischen Messungen, Alter und Geschlecht bei neunzig normalen Personen.* Nach den Unterss. der Vff. bestehen keinerlei Zusammenhänge zwischen Gesamtblutmenge, venösem Truck u. Blutgeschwindigkeitsverteilung. Die Gesamtmenge ist bei männlichen Personen größer als bei weiblichen, bedingt durch das größere Zellvol. bei männlichen Personen. Bei zunehmendem Alter der Vers.-Personen tritt ein Vgl. zum bas. Stoffwechsel ein, eine Verminderung der vitalen Kapazität. Im Vgl. zum durchschnittlichen Vol. ist das absol. Gesamtvol. bei muskulösen u. kräftigen höher als bei dünnen u. schwächlichen Personen. Das Blutvol. n. Personen schwankt innerhalb weiter Grenzen. (J. clin. Invest. **16**. 317—28. Mai 1937. Boston, Harvard Med. School, Dep. of Med.) BAERTICH.

F. Bezançon, A. Jacquelin, Fr. Joly und **Ch.-O. Giullaumin**, *Studium verschiedener chemischer Bestandteile des Blutes von Asthmatikern.* Es wurden Unterss. mit dem Blut von Asthmatikern (entnommen zwischen Anfall u. dyspnoischer Krise) auf das Verh. verschied. Bestandteile durchgeführt. Der Wert K/Ca war zumeist stark erhöht, wobei jedoch die Erhöhung des Quotienten auf Anwachsen von K zurückzuführen ist, während Ca nahezu unverändert war. Weitere Unterss. wurden über die Werte für Harnsäure, Oxalsäure, Cholesterin u. Bilirubin angestellt; größere Abweichungen von der Norm wurden hierbei nicht beobachtet. Dagegen wurde gefunden, daß in allen Fällen eine starke Erhöhung der —SH-haltigen Komponenten (gemessen

durch Best. der Red. von Phosphorwolframsäure nach FOLIN) bei Asthmatikern vorhanden war. Diese Unterss. wurden mit Blutkörperchen ausgeführt. Erwähnt sei ferner noch die in den meisten Fällen beobachtete Hyperuricämie. Es wird darauf hingewiesen, daß von einem „humoralen Syndrom" des Asthmas trotz verschied. Besonderheiten des Blutbildes nicht geredet werden kann. (Presse méd. **44**. 2033—35. 1936.) HEYNS.

Jerzy Glass, *Über qualitative physikalisch-chemische Veränderungen der Bluteiweißkörper bei pathologischen Zuständen.* Es wird darauf hingewiesen, daß die Erfassung der quantitativen Verschiebungen zwischen Albuminen u. Globulinen zur Erklärung der koll.-chem. Serumrkk. zumeist nicht ausreichen. So kann sich auch die Sauerstoffbindung des Hämoglobins ändern, ohne daß im Verh. der Hämoglobinkonz., der Elektrolyten u. des p_H des Blutes ausreichende Gründe gefunden werden könnten. Es muß daher angenommen werden, daß die physikal.-chem. Eigg. von Proteinen von sich aus Veränderungen erfahren können. Die Unterss. des Vf. erstreckten sich ferner auf die Albumin- u. Euglobulinfraktionen von Serum, deren Pufferkapazitäten (Menge gebundenes $^1/_{10}$-n. NaOH von 1 g Protein bei $p_H = 7,4$) bei physiol. u. patholog. Verhältnissen bestimmt wurden. Es zeigte sich, daß im patholog. Zustande große Schwankungen dieses Wertes auftreten können, während die Zahlen bei Gesunden nur geringen Schwankungen unterworfen sind. Ferner wurde festgestellt, daß sich die Proteinkomplexe auch bei derselben Person im Verlaufe der Krankheit ändern können. Weitere Beweise für die Veränderlichkeit der physikal.-chem. Eigg. von Serumproteinen konnte der Vf. mit Hilfe der TAKATA-ARA-Rk. (Flokulation eines komplexen Hg-Salzes durch Serumeiweiß), sowie ferner mit Unterss. über den onkot. Druck der elektrodialysierten Albumine beim Vgl. von Seren Gesunder u. Kranker erbringen. Auch in der Geschwindigkeit des hydrolyt. Zerfalls von Serumproteinen zeigen sich beträchtliche Unterschiede. Die möglichen Ursachen für ein derartiges Verh. werden ausführlich erörtert. (Wien. klin. Wschr. **49**. 1460—63. 1936. Warschau, JOSEPH-PILSUDSKI-Univ., II. Medizin. Klinik.) HEYNS.

The Svedberg und **Astrid Hedenius**, *Die Sedimentationskonstanten von Eiweißkörpern aus Blut.* Mit Hilfe der Ultrazentrifuge wurden die Sedimentationskonstanten der Eiweißkörper des Atemsyst. im ganzen Tierreich untersucht. Niedrige Konstanten wurden bei den in festen Blutbestandteilen vorhandenen Eiweißkörpern (mit Farbstoff verbunden) gefunden. Die Werte lagen z. B. bei Vertretern der Rundwürmer bei $2,1 \times 10^{-13}$, bei Mollusken (*Lamellibranchiata*) bei $3,5 \times 10^{-13}$, bei Seegurken (Holothurioidea) bei $2,6 \times 10^{-13}$. Hämoglobin, das eine Konstante von $4,4 \times 10^{-13}$ besitzt, wurde nur in den 5 höheren Klassen der Vertebraten, nämlich bei Säugetieren, Vögeln, Reptilien, Amphibien u. Fischen, aufgefunden. Zuweilen wurde unter Vertretern der Reptilien u. der Amphibien ein Assoziationsprod. aufgefunden, mit einer Konstanten von $7,1 \times 10^{-13}$. Die im Plasma befindlichen Eiweißkörper des Atmungsapp. besitzen in der Regel höhere Sedimentationskonstanten. Als Ausnahme besaß das Erythrocruorin der Chironomuslarve eine Konstante von $2,0 \times 10^{-13}$. Polychäten u. Hirudineae wiesen Konstanten bei $57,5 \times 10^{-13}$ (Erythrocruorin u. Chlorocruorin) auf. Etwa $^1/_{16}$ hatte einen Wert bei $11,7 \times 10^{-13}$. Bei Oligochaeten wurden $61,9 \times 10^{-13}$, bei Crustaceae 2 Stufen, nämlich 16,9 u. $23,5 \times 10^{-13}$ gefunden. Bei einer anderen Crustaceenart (*Calocaris macandreae*) wurde ein Hämocyanin mit der Konstante $34,0 \times 10^{-13}$ beobachtet. Dieselbe Konstante ist für den Skorpion *Euscorpius carpaticus* charakterist. (Hämocyanin). Beim Schwertschwanzkrebs (*Limulus polyphemus*) war dasselbe Hämocyanin vorhanden; außer diesem wurden noch andere Komponenten mit den Konstanten 16,5, 59,1 u. 6×10^{-13} nachgewiesen. Das Erythrocruorin ist bei den Gastropoden durch die gleiche Zahl $33,8 \times 10^{-13}$ zu kennzeichnen. Das n. Hämocyanin der Gastropoden besitzt die Konstante $100,1 \times 10^{-13}$, ferner sind ein Assoziationsprod. mit dem Wert $133,6 \times 10^{-13}$, u. zwei Dissoziationsprodd. (16,2 bzw. $61,9 \times 10^{-13}$) vorhanden. Beim Hämocyanin von *Tonicella marmorea* wurde die Sedimentationskonstante zu $60,9 \times 10^{-13}$ bestimmt. Bei den Cephalopoden wurden 2 Werte gefunden, nämlich $56,2 \times 10^{-13}$ für die Decapoden u. $50,1 \times 10^{-13}$ für die Octopoden. Die letztere Zahl ist die einzige, die an keiner anderen Stelle wieder auftrat. Über weitere Einzelheiten, bes. über die zur Unters. herangezogenen zahlreichen einzelnen Arten, vgl. ausführliche Tabellen im Original. Eine ausführliche Diskussion der Ergebnisse ist angeschlossen. Es wird hervorgehoben, daß die Atmungsproteine innerhalb der einzelnen Tiergruppen in bezug auf Größe weitgehende Übereinstimmung zeigen. Die Best. der Sedimentationskonstanten kann damit bis zu einem gewissen

Grade als Kriterium für die biol. Verwandtschaft einzelner Individuen u. auch größere Gruppen herangezogen werden. (Biol. Bull. **66**. 191—223. Upsala, Univ., Physikal.-chem. Inst.) HEYNS.

M. Ch. Ehrström, *Das Adsorptionsvermögen der Plasmaproteine.* Die Adsorptionsfähigkeit des Plasmaproteine gegenüber Kongorot ist bei Nephrosen (Nephropathien) mit Albuminurie herabgesetzt. Die Entfärbungsintensität angefärbten Plasmas ist nicht auf die bei den Plasmaproteinen vorliegenden Verhältnisse zurückzuführen, sie beruht nicht auf Hypoproteinämie, sondern muß mit herabgesetzter Adsorptionsfähigkeit der Plasmakörper in Verb. stehen. Eine ähnliche Verminderung der Adsorptionsfähigkeit der Plasmaproteine ist bei Tumorkachexie feststellbar. Als Ursache wird eine gestörte Plasmaproteinsynthese angesehen. Bei Nephrose führt der Albuminverlust durch die Nieren zu einer prim. Verringerung des Bluteiweißes. Bei Tumorkachexie entsteht prim. Hypoproteinämie entweder infolge gesteigerten Zerfalls oder durch defekte Synthese. Es wird angenommen, daß die gestörte Plasmaeiweißsynthese zu Protainen führt, die den n. Eiweißstoffen nicht gleichwertig sind, sondern eine herabgesetzte Adsorptionsfähigkeit besitzen. (Acta med. scand. **91**. 191—96. 1937. Helsingfors, Med. Abt. d. Stengård-Krankenh.) HEYNS.

Jerome E. Andes, R. H. Kampmeier und **C. C. Adams**, *Studien über Plasmaproteine und Cholesterin.* Es wurde das Plasma von 35 n. weißen Personen, 16 an Arteriosclerose erkrankten u. ferner 16 n. Negern auf den Geh. an Eiweißkörpern u. Cholesterin untersucht. Die Cholesterinwerte waren bei allen 3 Gruppen ohne Unterschiede, während die Werte für Gesamtprotein, Fibrinogen, Albumin, Globulin u. der Quotient A/G (Albumin/Globulin) zum Teil beträchtliche gruppenweise Unterschiede erkennen ließ. (J. Lab. clin. Med. **21**. 340—46. 1936. New Orleans, Louisiana Univ., Biochem. u. Med. Abt.) HEYNS.

Anna J. Eisenman, Laura B. Mackenzie und **John P. Peters**, *Proteine und Wassergehalt von Serum und den Zellen des menschlichen Blutes mit einer Notiz über die Messung des Zellvolums der roten Blutkörperchen.* Auf der Grundlage von 94 Blutunterss. an 30 n. jungen Leuten u. an 44 Patienten sind Vgll. zwischen dem W. u. dem Proteingeh. im Serum, dem Hämoglobin in den Zellen, u. dem W. u. den Proteinen in den Zellen aufgestellt worden. (J. biol. Chemistry **116**. 33—45. 1936. New Haven, Univ., Yale School of Medicine, Dep. of Int. Medicine.) BAERTICH.

Pierre Delbet, *Ultrafiltration von menschlichem Serum durch ölsäuregetränkte Membranen.* Es wurden Verss. über die Diffusion u. Ultrafiltration von Salz-, Harnstoff- u. Zuckerlsgg. durch ölsäuregetränkte Kollodiummembranen durchgeführt, um mit derartigen Modellverss. Aufschlüsse über die in der Niere stattfindenden Vorgänge der selektiven Ausscheidung zu erhalten. Auch in der Niere spielen die Lipoide bei osmot. Vorgängen offenbar eine große Rolle, worauf schon der hohe Prozentgeh. an Lipoidkörpern im Nierengewebe hinweist. Die Leistung der Niere ist insofern ungleichmäßig, als Glucose u. Eiweiß des Blutes zurückgehalten werden, während andere Verbb. ausgesondert werden u. im Harn sogar stark konz. vorliegen. Es konnte gezeigt werden, äaß sich mit Ölsäure behandelte Membranen gegenüber Glucose u. auch Serumproteinen dhnlich verhalten. Über den Mechanismus dieser Wrkg. werden verschied. Erklärungsmöglichkeiten erörtert. Es wird jedoch als wahrscheinlich angesehen, daß die selektive Osmose in der Niere auf ähnliche Fettsäurewrkgg. zurückzuführen ist. (Bull. Acad. Méd. **117** ([3] 101). 147—51. 1937.) HEYNS.

Leni Schornstein, *Über den Gehalt der Serumfette an ungesättigten Fettsäuren beim Säuglingsekzem.* (Z. Kinderheilkunde **59**. 52—56. 2/8. 1937. Marburg, Kinderklin.) PFLÜCKE.

Achille Urbain und **R. Cahen**, *Über den Gehalt an stickstoffhaltigen Abbauprodukten des Serums einiger Huftiere.* Der Geh. an Harnstoff des Serums nicht wiederkäuender Huftiere ist für eine bestimmte Tierart merklich konstant mit 0,50 g/l; dagegen bei Wiederkäuern ist er außerordentlich bei den einzelnen Tierarten verschied.; bei den Rindern ca. 0,40 g, bei den Steinböcken, Hirschen u. Kamelen 0,70 g/Liter. Der Harnsäuregeh. des Serums bei den einzelnen Tieren ist im Vgl. zum menschlichen Serum gering. Ebenso ist der Geh. des Serums an Nichtprotein-N bei den untersuchten Tieren im Vgl. zum Menschen gering; er steigt bei Tieren mit Hyperazotemie. (C. R. hebd. Séances Acad. Sci. **203**. 343—45. 1936.) BAERTICH.

Vald. Henriques und **Søren L. Ørskov**, *Untersuchungen über die Schwankungen des Kationengehaltes der roten Blutkörperchen. I. Die Änderung der Kaliumkonzentration in den Blutkörperchen nach einem Aderlaß, nach Vergiftung mit Phenylhydrazin und*

nach Einführung von destilliertem Wasser in die Blutbahn. Wird eine Blutprobe in NH_4-Oxalat aufgefangen u. zentrifugiert u. das Plasma vollständig entfernt, so enthält die obere Schicht der Blutkörperchenmasse (d. h. die leichtesten Körperchen) bis 17% mehr K als die tiefere Schicht. Nach einem starken Aderlaß steigt der K-Geh. der roten Blutkörperchen des Kaninchen bis 26% des Ausgangswertes, um im Verlauf von 2—3 Tagen wieder zum Ausgangswert zurückzukehren. Beim Hund wurde ein Anstieg von 183% beobachtet. Nach einer durch Phenylhydrazineinspritzungen erzeugten tox. Anämie tritt ein gleichartiger Anstieg im K-Geh. der Blutkörperchen auf u. kehrt auch im Verlauf weniger Tage auf den Ausgangswert zurück. Nach Phenylhydrazinvergiftung findet man nach kurzer Zeit alle Blutkörperchen als Retikulocyten; es besteht kein bestimmtes Verhältnis zwischen K-Anstieg u. Retikulocytenzahl. — Nach Injektion von dest. W. in die Blutbahn fällt der K-Geh. schnell ab, wahrscheinlich, weil die Körperchenmembran beschädigt wird. Dann steigt die K-Konz. schnell, um am gleichen Tage den Ausgangswert zu erreichen. Der Anstieg wird bedingt durch den größeren K-Geh. der neugebildeten Blutkörperchen; die K-Wanderung aus diesen geht nur in den ersten Tagen, wenn die Blutkörperchen in die Blutbahn gekommen sind, vor sich. (Skand. Arch. Physiol. **74.** 63—77. 1936. Kopenhagen, Univ., Med.-Physiol. Inst.) BAERTICH.

Vald. Henriques und **Søren L. Ørskov**, *Untersuchungen über die Schwankungen des Kationengehaltes der roten Blutkörperchen.* II. *Änderung des Kaliumgehalts der Blutkörperchen bei Bleivergiftung.* (I. vgl. vorst. Ref.) Mittels intravenöser Injektion oder Einführung per os läßt sich an Kaninchenblutkörperchen durch $PbCl_2$ eine K-Auswanderung erzeugen, so daß nur $^1/_4$—$^1/_6$ des K in den Blutkörperchen zurückbleibt; gleichzeitig tritt eine starke Schrumpfung auf. Die Zuführung von Pb bedingt Hämolyse u. Anämie. Die Verss. deuten darauf hin, daß die Blutkörperchen bis zu einem gewissen Grade für Na permeabel werden. Der K-Wert erreicht nach wenigen Tagen wieder den n. Wert. Die Ursache liegt in dem Auftreten einer sehr beträchtlichen Neubldg. gleichzeitig mit dem Abbau der vergifteten Blutkörperchen. In Vitroverss. konnte diese Beobachtung nicht gemacht werden, da die Vers.-Dauer zu kurz ist u. die Temp. bei 22° lag. (Skand. Arch. Physiol. **74.** 78—85. 1936. Kopenhagen, Univ., Medizin.-physiol. Inst.) BAERTICH.

B. R. Monaghan und **H. L. White**, *Der Einfluß von Proteinen auf elektrophoretische Beweglichkeit und Sedimentationsgeschwindigkeit roter Zellen.* Der isoelektr. Punkt von n. roten Zellen kann nicht exakt gemessen werden; auf jeden Fall ist er kleiner als der der Plasmaeiweißkörper. Die Beweglichkeit der n. roten Zellen im Verhältnis zu der der Proteine selbst ist in konz. Lsgg. von Casein, Albumin, Gelatine oder Fibrinogen ebenso groß wie in verd. Lösungen. Eine Adsorption findet in konz. Lsgg. nicht statt. Es wird zur Erklärung dieser Erscheinung angenommen, daß die Zelloberflächen hydratisiert sind. (J. gen. Physiol. **19.** 715—26. 1936. St. Louis, Washington-Univ., Physiol. Abt.) HEYNS.

Betty R. Monaghan und **H. L. White**, *Faktoren, die die Adsorption an der Oberfläche roter Zellen beeinflussen.* Die Abscheidung roter Zellen in Ggw. von Plasmaglobulin oder Gelatine u. Casein geht ohne Adsorption dieser Eiweißkörper an der Zelloberfläche vor sich. Wahrscheinlich wird den Zellen durch die Proteine W. entzogen, wodurch Erhöhung der Oberflächenenergie u. Zusammenballen eintritt. Die Ansicht anderer Autoren, daß die roten Zellen vom Rind normalerweise mit Plasmaeiweiß behaftet sind, wird zurückgewiesen. Die oben angenommenen Verhältnisse werden erneut bestätigt. Weitere Verss. wurden über den Einfl. längeren Stehens u. ferner über das Auswaschen auf die Zelloberfläche angestellt. Es zeigte sich, daß Zellen, die längere Zeit (4 Tage) im eigenen Plasma oder auch in 0,9%ig. Kochsalzlsg. im Eisschrank aufbewahrt wurden, die Fähigkeit zur Bldg. von Filmen in Gelatinelsgg. verloren haben, was an der verminderten Sedimentierungsgeschwindigkeit zu erkennen ist. Diese Umwandlung kann durch Waschen der Zellen in isoton. Zuckerlsgg. beschleunigt werden, wobei nunmehr auch eine langsame u. unvollständige Proteinadsorption an der Zelloberfläche eintreten kann. Geringe Lecithinmengen hemmen die Sedimentation von roten Zellen vom Hund in Plasma u. Gelatine. Diese Erscheinung wird durch eine Adsorption von Eiweiß durch das Lecithin verursacht, wodurch die tatsächlich vorhandene Konz. des Proteins herabgesetzt wird; auch hier findet eine direkte Einw. des Lecithins auf die Zelloberfläche nicht statt. (J. physic. Chem. **40.** 1063—70. 1936. St. Louis, Mo., Washington-Med.-Univ., Physiol. Abt.) HEYNS.

Lena Halpern, *Der Übertritt anorganischen Phosphors durch die roten Blutzellmembranen.* Die Verteilung anorgan. P zwischen Zellen u. Serum wurde in 33 Verss. beobachtet. In 29 Fällen war pro W.-Einheit mehr P im Serum als in den Zellen. — Die Differenzen lagen zwischen 0,42 u. 9,81 mg-%, bzw. 11—62%. Diese Ungleichheit in der Verteilung konnte weder ein experimenteller Irrtum sein, noch dem DONNAN-Effekt zugeschrieben werden. Die Diffusion des P ist von der Temp. abhängig, bei 3° kaum, bei 23° wenig u. bei 37,5° tritt eine sehr starke Diffusion ein. — Die roten Blutkörperchen nehmen akt. am Kohlenhydratstoffwechsel teil. Die Notwendigkeit der Glucose für die Zelle erfordert eine vorläufige Bldg. einer Art Verb. mit dem anorgan. P, die im nachfolgenden Stadium wieder gelöst wird, wahrscheinlich unter in Freiheitsetzung einer red. Substanz. Der Durchtritt des P erfolgt als Antwort, nicht die Konz. innerhalb der Membran, wie bei einer gewöhnlichen Diffusion, verändernd, sondern innerhalb der Zelle in Richtung auf jene Stoffwechselprozesse, die der Elektrolyt erfordert. (J. biol. Chemistry **114**. 747—70. 1936. New Haven, Yale Univ., Dep. of Int. Med.) BAERTICH.

Z. Dische, *Selbststeuerung der Blutglykolyse und Kopplung ihres Hauptoxydoreduktionsprozesses mit der Synthese schwer hydrolysierbarer Phosphorsäureester.* Nach DISCHE (C. **1937**. I. 4254) steigt das *glykolyt. Vermögen von Erythrocyten* erheblich an, wenn man sie 40 Min. bei 40° hält. Nach den jetzigen Befunden beruht dies auf einer Erhöhung der Aktivität des Enzyms, welches die Oxydored. zwischen Brenztraubensäure u. Triosephosphat katalysiert. — Nach DISCHE (C. **1935**. I. 3148) ist im Hämolysat die Rk. zwischen *Brenztraubensäure* u. *Triosephosphat* aus HARDEN-YOUNG-Ester mit Veresterung von anorgan. P. gekoppelt, wobei eine Vermehrung des Pyrophosphat-P festzustellen ist. Es zeigte sich, daß diese Rk. mit der gleichzeitigen Synth. sowohl der Pyrophosphatfraktion, wie schwer hydrolysierbarer Ester gekoppelt ist. Setzt man jedoch *Muskeladenylsäure* zu, so erscheint der gesamte veresterte anorgan. P in der Pyrophosphatfraktion, wobei pro Mol verschwundenen HARDEN-YOUNG- u. Trioseesters um 10—15% weniger als 1 Mol H_3PO_4 verestert wird. — Neben dem „Leistungskreislauf" der Phosphorsäure, der mit der Phosphorylierung der Glucose zum Zwecke ihrer Aktivierung zusammenhängt, gibt es demnach einen zweiten, mit dem anderen über den Oxydored.-Prozeß gekoppelten, der die Regulation der Geschwindigkeit der Glykolyse besorgt. (Naturwiss. **25**. 650—51. 1/10. 1937. Wien, Univ.) HESSE.

F. G. Hall, *Der Einfluß der Höhe auf die Affinität des Hämoglobins zu Sauerstoff.* Es tritt keine bedeutende Veränderung der Affinität des Hämoglobins zu Sauerstoff im Blut von 9 Vers.-Personen, bei einem Höhenunterschied von 20000 Fuß auf. Das im Körper produzierte Hb während der Erreichung der Höhe unterscheidet sich nicht von dem Hb, das auf Meereshöhe im Körper produziert wird. (J. biol. Chemistry **115**. 485—90. 1936. Durham, Univ., Zoolog. Labor.) BAERTICH.

R. Brinkman und **J. H. P. Jonxis**, *Alkaliresistenz und Ausbreitungsgeschwindigkeit von Säugetierhämoglobin beim Vergleich von fötalen mit erwachsenen Organismen.* Nach früheren Feststellungen der Vff. (vgl. C. **1936**. I. 99) wurde ein Unterschied zwischen dem Hämoglobin fötaler u. erwachsener Organismen nur beim Menschen gefunden. Nach weiterer Verfeinerung der Unters.-Methodik gelang es nunmehr, auch bei Säugetieren (Ziegen, Kühen, Kaninchen) ähnliche Unterschiede zwischen dem Hämoglobin aus fötalem Blut u. dem erwachsener Tiere in Hinsicht auf Rk.-Geschwindigkeit der Alkalidenaturierung u. Ausbreitungsgeschwindigkeit am isoelektr. Punkt festzustellen. Dieser Befund deckt sich nunmehr auch mit den Folgerungen aus entsprechenden Dissoziationskurven von BARCROFT. (J. Physiology **88**. 162—66. 1936. Groningen, Holland, Biochem. Inst. u. Kinderklinik.) HEYNS.

Savas Nittis, *Klümpchenverhinderung bei Blutstudien bei Tieren.* Vf. verhindert die Klümpchenbldg. des Blutes durch Natriumcitrat. (Science [New York] [N. S.] **86**. 201—02. 27/8. 1937. Michigan, Univ.) BAERTICH.

Harry Eagle und **J. B. Baumberger**, *Studien über Blutkoagulation.* III. *Über die Konstanz der Wasserstoffionenkonzentration der Fibrinogenkoagulierung durch Thrombin.* (II. vgl. C. **1935**. II. 546.) Verschied. Autoren wollen bei der Koagulierung von Blut oder Fibrinogenlsgg. einen Anstieg der Alkalität, andere jedoch eine vergrößerte Acidität in der freien Fl. festgestellt haben. Um diese Verhältnisse zu klären, wurde Thrombin den Lsgg. von Pferde- u. Kaninchenfibrinogen zugesetzt u. das p_H der Fl. potentiometr. verfolgt. Ein Teil der Verss. wurde mit Phophatpufferzusatz bei $p_H = 6,64$, ein anderer Teil ohne Pufferlsg. angesetzt. Die Fibrinogenlsg. war 1,34%ig in 0,85%ig.

NaCl, die Temp. 20°. Die Messungen wurden etwa alle 2 Min. vorgenommen. Es zeigte sich, daß das beobachtete Potential innerhalb der Vers.-Grenzen konstant blieb. Die Koagulierung des Fibrinogens durch Thrombin war demnach mit einer Verschiebung der freien Wasserstoffionenkonz. in der freien Fl. nicht verbunden. (J. gen. Physiol. **18.** 809—12. Boston, Stanford Univ., Physiol. Inst. u. Harvard Univ., Physiol.-chem. Abt., Med. School u. C. P. Huntington Memorial Hospital.) HEYNS.

Harry Eagle, *Studien über Blutkoagulation. IV. Die Natur der Gerinnungshemmung bei Hämophilie.* Die herabgesetzte Koagulationsfähigkeit des Blutes bei Hämophilie wird auf eine bisher nicht erklärbare, verzögerte Aktivierung des Prothrombins zu Thrombin zurückgeführt. Obwohl Cephalin die Thrombinwerte in n. Plasma zu vergrößern vermag, zeigte es sich bei hämophilit. Plasma als völlig unwirksam. Es wurde ferner festgestellt, daß die Antithrombinaktivität auch im hämophilit. Plasma n. ist. An weiteren Vergleichen zwischen n. menschlichem Plasma (Oxalat- oder Citratblut) u. hämophilit. Plasma konnte gezeigt werden, daß in der Aktivität der Blutplättchen ein Unterschied nicht besteht. — Während auch der Prothrombingeh. im Plasma bei Hämophilie n. ist, konnte festgestellt werden, daß sich das hämophilit. Plasma vom n. Plasma dadurch unterscheidet, daß beim Zusatz von Ca die Umwandlung in Thrombin nur stark verzögert eintritt. Einzelheiten vgl. in den Tabellen u. Kurven im Original. (J. gen. Physiol. **18.** 813—20. Philadelphia, Univ., Bakteriolog. Abt., u. Boston, Physikal.-chem. Abt. d. Physiolog. Labor., Harvard Med. School.) HEYNS.

Albert Fischer, *Über die Stabilisierung des Fibrinogens im Blutplasma.* Gerinnungsakt. Lipoide vermögen eine hochgereinigte Fibrinogenlsg. als Gerinnsel oder amorphe Ausfällung zu koagulieren. Auf diesen Vorgang übt Heparin selbst in hoher Konz. keine hemmende Wrkg. aus; es bindet sich nicht an denaturierendes Fibrinogen wie an viele andere denaturierende Eiweißkörper. Vf. nimmt an, daß die Eiweißkörper in Kranzform um das Fibrinogen als Kern gelagert sind; die Wrkg. des Heparins würde darin bestehen, diese Stabilisatoren ihrerseits zu schützen. (Enzymologia **1.** 81—84. 1936. Kopenhagen, Biol. Inst., Carlsberg Stiftung.) BAERTICH.

Albert Fischer, *Über die Wirkung von Formaldehyd auf die Blutgerinnung.* Formaldehyd in geringer Menge red. die gerinnungsauslösende Wrkg. von Organextrakt; größere Mengen heben die Wrkg. ganz auf. Die gleiche Formaldehydmenge übt verschied. Grade von Hemmungen auf gerinnendes Blutplasma aus, je nachdem ob sie gleich oder zu verschied. Zeitpunkten des Gerinnungsprozesses zugesetzt wird. Der Kurvenverlauf dieser Wrkg. in Abhängigkeit von dem Formaldehydzusatz ergibt, daß die Wrkg. des gleich am Anfang zugesetzten Formaldehydes am größten ist, dann nimmt die Wrkg. plötzlich sehr rasch mit dem Fortschreiten des Gerinnungsprozesses ab, um nahe am Schluß entsprechend dem S-förmigen Verlauf der Wrkg.-Kurve dann wieder langsamer zuzunehmen. Die experimentellen Tatsachen scheinen in Übereinstimmung mit früheren Unterss. anderer Art zu stehen (C. **1936.** I. 798) u. darauf hinzuweisen, daß die exponentielle Abnahme der Formaldehydwrkg. auf der zunehmenden Menge von verfügbaren NH_2-Gruppen im Laufe des Gerinnungsprozesses beruht. (Enzymologia **1.** 85—91. 1936. Kopenhagen, Biol. Inst. der Carlsberg Stiftung.) BAERTICH.

Albert Fischer, *Die Wirkung von Formaldehyd auf die Hitzedenaturierung von Eiweiß.* Auf Grund von Unterss. über die Bindung des Heparins an Eiweiß (vgl. C. **1936.** II. 2549) wurde über die Bedeutung dieses Vorganges für Blutgerinnungshemmung u. Hitzedenaturierung die Ansicht entwickelt, daß bei diesen letzteren Vorgängen bas. Komponenten frei werden, die eine größere Affinität zum Heparin als zur sauren Komponente des denaturierten Eiweißes aufweisen. Bei Hitzedenaturierung ist offenbar die Rk. zwischen sauren u. bas. Gruppen des Eiweißes von Bedeutung. Heparin bildet bei der Blutgerinnung salzartige Säure-Aminoverbb.; die gerinnungsfördernde Wrkg. von Organextrakten steht mit der Heparinbindung im Zusammenhang. Die Gerinnungshemmung durch Formaldehyd verläuft gänzlich anders, indem hierbei Methyleneiweißkörper gebildet werden. Beim Vgl. von gerinnungsfördernder Wrkg. von Organextrakten ohne u. mit Formaldehydzusatz (gleiche Menge) zeigte sich, daß die Wrkg. der Extrakte mit Formaldehyd um den gleichen Betrag vermindert ist. Vf. beschreibt ferner Verss. über die Wrkg. von Formaldehyd auf den Verlauf der Hitzedenaturierung von gereinigtem Serumglobulin. Es zeigte sich, daß die Hitzedenaturierung durch kleine Mengen Formaldehyd verhindert oder verzögert wird. Ähnlich wie bei den Verss. über die Wrkg. des Formaldehyds auf den Blutgerinnungsvorgang ist die hemmende Wrkg. kleiner Mengen Formaldehyd auf die Hitzedenaturierung nicht die gleiche, wenn

der Aldehydzusatz zu Beginn oder erst später erfolgt. Am Anfang ist die Wrkg. groß, u. dann rasch abklingend. Diese Beobachtung wird damit erklärt, daß bei der Blutgerinnung, wie auch bei der Hitzedenaturierung die Menge der reaktionsfähigen Radikale mit dem Fortschreiten der Umsetzung zunimmt. Zusammenfassung der Ergebnisse in übersichtlichen Kurven vgl. im Original. Es konnte ferner festgestellt werden, daß kleine Mengen Formaldehyd mit bedeutend mehr NH_2-Gruppen eines denaturierten als eines genuinen Eiweißkörpers reagieren. (Enzymologia **1**. 353—58. 1937. Kopenhagen, CARLSBERG-Stiftung, Biol. Inst.) HEYNS.

Erwin Gohrbandt, *Die Einwirkung der Pektine auf die Blutgerinnung.* Sango-Stop, ein in erster Linie aus Pektinen bestehendes Präp. besitzt eine blutgerinnungsfördernde Wrkg., die beim n. Blut durchschnittlich 20% beträgt, bei krankhaft verlängerter Blutgerinnung dieselbe auf die Norm zurückführt. Bei Menschen eignet sich am besten die intramuskuläre Injektion; die Wrkg. beginnt bereits nach 10 Minuten. Ist eine krankhaft verlängerte Blutgerinnung festgestellt, so werden im Falle einer notwendig werdenden Operation am besten am Tage vor der Operation 20—40 ccm intramuskulär u. am Operationstage noch einmal 20 ccm gegeben. Auch die Sango-Stopgaben per os haben blutgerinnungsfördernde Wrkg., da die Pektine nicht von den Verdauungssäften, sondern erst von den Darmbakterien gespalten werden; die Wrkg. tritt erst nach $^1/_2$—$^3/_4$ Stdn. ein. (Dtsch. med. Wschr. **62**. 1625—29. 1936. Berlin, Städt. Krankenhaus am Urban, Chirurg. Abt.) BAERTICH.

Edgar Wöhlisch und **Willy Krapf**, *Depolarisations- und Intensitätsänderungen des Tyndall-Lichtes bei der Gerinnung des Fibrinogens.* Es wurden Unterss. über die Änderung des Trübungsgrades u. des Depolarisationsgrades von TYNDALL-Licht bei gerinnenden Plasma- u. Fibrinogenlsgg. angestellt. Die hierbei auftretenden Erscheinungen wurden photometr. registriert. Die Gerinnung wurde teils durch Recalcifierung, teils auch durch Thrombinzusatz ausgelöst. Es ergab sich, daß die Änderungen bei Trübung denen der Depolarisation nicht parallel verlaufen; der Trübungsanstieg geht dem der Polarisation voraus. Zuweilen tritt bei der Depolarisation anfänglich ein Absinken der Werte ein (negative Phase). Der Beginn dieser Phase scheint dem Auftreten mkr. wahrnehmbarer Gerinnungszeichen etwas voranzugehen. Trübung u. Depolarisation erreichen bei der Recalcifizierung höhere Werte als bei Trombinzusatz bei gleichen Mengen gebildeten Thrombins. (Pflügers Arch. ges. Physiol. Menschen Tiere **238**. 41—48. 1936. Würzburg, Univ., Physiol. Inst.) HEYNS.

J. Weiser und **H. Thelen**, *Beziehung zwischen Dichte und Zusammensetzung des Harnes.* Die Zus. von Harnen gleicher D. kann sehr verschied. sein, so daß Schlüsse von der D. auf die Zus. u. den Geh. an einer oder mehrerer der gelösten Substanzen nicht ohne weiteres möglich sind. Auch alle Konstanten (HASERsche usw.) zwischen Harn, D. u. Menge der Trockensubstanz sind sehr relativ. Außer Art u. Menge des (dem exogenen u. endogenen Stoffwechsel entstammenden) zur Ausscheidung angebotenen Materials sind für die jeweilige Zus. des Harns noch Besonderheiten maßgebend, die mit dem Ausscheidungsvorgang selbst zusammenhängen. Das spezif. Gewicht des Harns ist nur etwa zur Hälfte bis zu $^2/_3$ durch die bekannten gelösten Stoffe erklärt; für den Rest kommen N-arme organ. Körper in Betracht. Die organ. Substanzen, außer Harnstoff, werden als organ. Rest zusammengefaßt; dieser kann in hochgestellten Harnen beträchtlich sein, was mit einem hohem C/N-Quotienten verbunden ist. In stark diluierten Harnen fehlt er fast ganz; C/N ist dann niedrig. (Dtsch. Arch. klin. Med. **179**. 362—72. 1936. Prag, Deutsche Univ., II. Medizin. Klinik.) BAERTICH.

Margaret B. Rheinberger, *Die Stickstoffverteilung im Harn verschiedener Affen.* Bei einer Gruppe von 16 Menschenaffen, 8 Genera u. 10 Spezies darstellend, wurde die Verteilung der Harn-N unter konstanten u. vergleichbaren Bedingungen untersucht. Die Ergebnisse deckten sich bei Harnstoff, NH_3, Kreatinin mit denen FOLINS. Ein hoher Kreatinin-N-Geh. wurde überall mit Ausnahme bei Gibbon beobachtet; eine unbedeutende Kreatinurie wurde fast überall festgestellt. Die Ausscheidung des Materials, das durch die direkte colorimetr. Harnsäuremeth. bestimmt wurde, ausgedrückt in % des Gesamt-N oder als Koeff. des Körpergewichtes ist für den Orang-Utang höher u. für den Schimpansen noch höher als für die restlich untersuchten Tiere. (J. biol. Chemistry **115**. 343—60. 1936. New Haven, Univ., Labor. of Physiol.) BAERTICH.

Arthur M. Walker und **Charles L. Hudson**, *Die Rolle des Harnkanälchens bei der Abscheidung des Harnes durch die Amphibienniere. Mit einer verbesserten Technik für die Ultramikrobestimmung des Harnstoffstickstoffes.* (Vgl. C. **1934**. I. 1068.) Durch

die Kanälchen wird bei Necturus so viel W. resorbiert, daß damit die festgestellte starke Konzentrierung des Harnstoffs erklärt werden kann. Bei der Froschniere tritt ebenfalls eine derartige W.-Resorption ein (die Harnstoffkonzentrierung schwankt stark mit der Harnstoffkonz. im Serum); ein Teil des Anstieges der Harnstoffkonz. wird jedoch auf eine Absonderung durch die Harnkanälchen zurückgeführt. Die Ultramikrohypobromitmeth. zur Harnstoffbest. wurde mit der Capillarröhrchenmeth. verbessert. (Amer. J. Physiol. **118**. 153—66. 1/1. 1937. Philadelphia, Univ., Labor. Pharmacol.) SCHWAIBOLD.

Arthur M. Walker und **Charles L. Hudson**, *Die Rolle des Harnkanälchens bei der Ausscheidung von anorganischen Phosphaten durch die Amphibienniere.* (Amer. J. Physiol. **118**. 167—73. 1/1. 1937.) SCHWAIBOLD.

Generoso A. Schiavone, *Über einige Ansichten zur künstlichen Ernährung des Säuglings.* Bei der künstlichen Ernährung der Säuglinge spielen jene Nahrungsmittel die Hauptrolle, welche neben leichter Verdaulichkeit vor allem einen zweckmäßigen Geh. an Eiweiß, Kohlenhydrat u. Vitaminen aufweisen. Vf. untersucht daher verschied. Getreidearten, wie Weizen, Gerste, Hafer, Reis u. Mais auf ihren diesbezüglichen Geh. an den genannten Stoffen u. ihren Calorienwert. Bes. eingehend werden die zahlreichen Kunstprodd., wie NESTLES Kindermehl, Germinase, Avenol, ferner Malznährmittel, wie Glaxo, u. Vitaminmischungen, wie Farinol resp. Phosphorsäureprodd., wie Phosfatine FALLIÈRES einer eingehenden Würdigung unterzogen. Anschließend erfahren einige Malzextraktsorten u. Kraftsuppen, wie LIEBIGS Fleischextrakt, Extrakt von KELLER, u. von TERRIER weitgehende Besprechung. (Semana méd. **44**. 424 bis 437. 19/8. 1937. Hospital de Niños.) OESTERLIN.

W. R. Aykroyd und **B. G. Krishnan**, *Die Wirkung von Magermilch, Sojabohne und anderer Lebensmittel bei der Ergänzung typischer indischer Ernährungsarten.* Anhang. *Statistische Bemerkung über die Größe/Gewichtsergebnisse bei Magermilch- und Sojabohnenversuchen.* Unter Mitarbeit von **K. B. Madhava**. (Vgl. C. **1937**. I. 3013.) Zulage von Magermilch (aus Magermilchpulver) zur Nahrung von Kindern mit typ. südind. Ernährung bewirkte im Vgl. zu den Vgl.-Kindern beschleunigtes Wachstum u. deutliche Hebung des Allgemeinzustandes. Zulage von Sojabohnen hatte keine derartige Wirkung. Verss. entsprechender Art an Ratten hatten ähnliche Ergebnisse (Zulagen von Grüngemüse, Palmöl oder anderer Prodd. erhöhten das Wachstum nur wenig). Die genannte Nahrung ist demnach in bezug auf einen oder mehrere in Magermilch enthaltene Nahrungsfaktoren mangelhaft (Protein u. a.). (Indian J. med. Res. **24**. 1093—1115. 1937. Coonoor, Nutrit. Res. Laborr.) SCHWAIBOLD.

Anna Rajzman, *Der biologische Wert von Eiweißkörpern. Beständigkeit oder Veränderlichkeit der Zwischenstoffwechselwerte.* Es wird zunächst darauf hingewiesen, daß der „*biolog. Wert*" eines Eiweißkörpers je nach den Vers.-Bedingungen (Art der Zusatznahrungsmittel, Ernährungszustand des Vers.-Tieres usw.) veränderlich sein kann. Der N-Stoffwechsel des Organismus erstreckt sich auf funktionelle Bedürfnisse für dynam. Vorgänge u. auf N-Verbrauch zur Ersetzung u. Aufrechterhaltung von Gewebezellen, Schleimstoffen, Haaren usw. Je nach Anforderung u. Zustand kann ein gleiches Protein für den Körper ganz verschied. biol. Wert besitzen. Es wurde über diesen Gegenstand eine große Zahl von Verss. an Ratten, Kaninchen u. Schweinen ausgeführt. Zur Best. des biol. Wertes wurden die Gesamtproteine der Kuhmilch, Fleisch u. Erbsenmehlproteine verfüttert. Method. Einzelheiten, sowie die in zahlreichen Tabellen zusammengestellten Vers.-Werte vgl. im Original. Eine ausführliche Diskussion der Ergebnisse ist angeschlossen. (Arch. int. Physiol. **43**. 351—96. 1936. Straßburg, Univ., Inst. f. allg. Physiologie.) HEYNS.

H. J. Almquist, *Quellen und Natur des Hühnermagenfaktors.* (Vgl. C. **1937**. II. 426.) Feststellungen über das Vork. des Faktors in Reiskleie, Sojaöl, Erdnußöl, Alfalfa u. a., sowie in den Streifen (Linien) des Magens selbst. Der Faktor ist fettlösl., da er auch beim Ausfrieren eines Hexanextraktes im Hexan gelöst bleibt. Durch Hitze, A., Ä. oder Aceton wird der Faktor offenbar zerstört. Eine Wachstumswrkg. des Faktors konnte nicht nachgewiesen werden. (J. Nutrit. **14**. 241—45. 10/9. 1937. Berkeley, Univ., Coll. Agric.) SCHWAIBOLD.

N. K. De, *Der Carotingehalt einiger indischer pflanzlicher Lebensmittel mit einer vorläufigen Mitteilung seiner Schwankung infolge von Lagerung.* (Vgl. C. **1936**. I. 1449.) Best. bei etwa 80 Prodd. nach dem früher beschriebenen Verf. Angaben über die Herst. der Konzentrate. Bei einigen blattlosen pflanzlichen Prodd. (Wurzeln, Hülsenfrüchte, Obst) wurde Bldg. von Carotin während längerer Dauer der Lagerung beob-

achtet. Später erst trat Zerstörung ein. Der Carotingeh. einiger blattfreier Prodd. änderte sich während einer angemessenen Lagerungszeit unter gewöhnlichen Bedingungen nicht merklich. Amaranth dagegen verlor während 1—2 Tagen einen beträchtlichen Teil. (Indian J. med. Res. **23**. 937—48. 1936. Coonoor, Nutrit. Res. Labb.) SCHWAIBOLD.

N. K. De, *Eine vergleichende Untersuchung einiger Eigenschaften von Carotin und Lycopin.* (Vgl. vorst. Ref.) Carotin u. Lycopin zeigten gegenüber verschiedenen Reagenzien u. Adsorbentien ähnliches Verh., doch wurde ersteres leichter adsorbiert, woraus sich die Möglichkeit einer chromatograph. Trennung ergibt. Die Absorptionsintensität (Extinktionskoeffizienten) der beiden Verbb. wechseln bei den verschiedenen Lösungsmm. ($CHCl_3$, PAe., CS_2). Es wird eine spektrograph. Methode zur ungefähren Best. von Carotin neben Lycopin angegeben, die möglicherweise entwicklungsfähig ist. (Indian J. med. Res. **23**. 949—56. April 1936.) SCHWAIBOLD.

* **L. Laszt** und **F. Verzár**, *Die Rolle von Vitamin B_2, B_4 und B_6 bei Nebennierenmangel.* (*Versuche mit Hefeextrakten.*) Durch Zulagen von Hefevollextrakten können nebennierenlose Ratten bei n. Wachstum erhalten werden, nicht jedoch nach saurer oder alkal. Behandlung solcher Extrakte im Autoklav, oder durch Zulagen von B_1, B_1, B_6 u. B_2 (als Lactoflavin). Als die hierbei wirksame Substanz wird Flavinphosphorsäure angesehen, deren Synth. n. Tiere durchführen können, nicht aber nebennierenlose. (Pflügers Arch. ges. Physiol. Menschen Tiere **239**. 136—42. 18/8. 1937. Basel, Univ., Physiol. Inst.) SCHWAIBOLD.

W. I. Diomin, *Über das Erhaltenbleiben des Vitamins C im Dörrgemüse.* Das durch einen Heißluftstrom von 3—4 Stdn. bei einer Temp. von 80—95° gedörrte Gemüse (Kartoffeln, Zwiebeln, Kohl, Mohrrüben u. Rüben) enthält prakt. kein Vitamin C mehr, wie es sich aus den Verss. an Meerschweinchen ergab. (Ukrain. biochem. J. [ukrain.: Ukrainski biochemitschni Shurnal] **9**. 395—408. 1936. Kiew, Akademie d. Wissenschaften USSR.) KLEVER.

K. V. Giri, *Die Stabilisierung von Vitamin C durch Pyrophosphat.* Durch Pyrophosphat wird Vitamin C bei $p_H = 7{,}2$ wie bei $p_H = 5{,}0$ gegen Oxydation geschützt, ebenso gegen die durch Cu katalysierte Oxydation in W. oder $CHCl_3COOH$, wobei das Verhältnis Pyrophosphat : Cu von wesentlicher Bedeutung ist. (Proc. Soc. biol. Chemists [India] **2**. 17—18. Juli 1937.) SCHWAIBOLD.

N. S. Jarussowa, *Zur Methode der chemischen Bestimmung des Vitamin-C-Gehaltes. Unter Mitwirkung von* **N. L. Tomaschewskaja**. Die Meth. von DEWJATNIN u. DOROSCHENKO (C. **1936**. I. 1046) wurde sowohl zur Best. von ascorbinsäurereichem, als auch -armem Material brauchbar gefunden. Es wird eine etwas andere Berechnung vorgeschlagen. (Problems Nutrit. [russ.: Woprossy Pitanija] **5**. Nr. 4. 79—84. 1936. Moskau, Zentralinst. f. Ernährungsforschg.) BERSIN.

A. Westerlund, *Numerische Analyse der in Ohio durchgeführten Untersuchungen über den Mineralstoffwechsel von Milchkühen. Die Darmresorption von Calcium beeinflussende Faktoren.* Die eingehende Analyse dieser Verss. ergab im wesentlichen, daß die Ca-Ausscheidung in den Faeces durch die Zufuhr von Ca, P u. verdaulichem Protein u. durch die Milchabgabe beeinflußt wird. Steigende Ca-Zufuhr (40—120 g täglich) bewirkt entsprechende Steigerung der Ca-Ausscheidung, erhöhte P-Zufuhr verringert die Ca-Ausscheidung, durch hohe Proteinzufuhr wird sie gesteigert, durch starke Milchproduktion wird sie vermindert. Bei Tieren mit starker P-Ausscheidung im Harn ist auch die Ca-Ausscheidung in den Faeces erhöht. Bei dem Vers. zur Feststellung des P-Bedarfs der Milchkuh bei verschied. Ca-Zufuhr ergab sich, daß es hier keinen optimalen Wert für das Verhältnis Ca : P gibt; wenn ein Tier bei hoher u. niedriger Ca-Zufuhr gleich viel Ca resorbiert, so ist in letzterem Falle ein niedrigerer Wert Ca : P notwendig. (Lantbruks-Högskolans Ann. **4**. 55—88. 1937. Upsala, Agric. Coll.) SCHWAIBOLD.

M. I. Smith, B. B. Westfall und **E. F. Stohlman**, *Die Abscheidung des Selens und seine Verteilung in den Geweben.* Verss. an Katzen, die 15—188 Tage lang Na_2SeO_3 erhielten, ergaben, daß 50—80% der gesamten Einnahme gewöhnlich im Urin u. Spuren (bis 18%) in den Fäces abgeschieden werden. Bei Zuführung durch das Maul wird mehr Se in den Fäces abgeschieden als durch subcutane Zuführung. Bei der chron. Se-Vergiftung wird ein ziemlich bestimmter Zusammenhang zwischen Se-Konz. im Urin u. der täglich zugeführten Menge gefunden. Dies scheint eine Grundlage für eine Abschätzung des beim Menschen bei chron. Se-Vergiftung aufgenommenen Se zu sein, wenn man die Konz. des im Urin abgeschiedenen Se kennt. Bei chron. Ver-

giftung mit anorgan. Se ist das Element weitgehend durch die Körpergewebe hindurch verbreitet, die höchsten Konzz. wurden in Leber, Nieren, Milz, Pankreas, Herz u. Lungen gefunden, im Blut mehr in den Erythrocyten als im Plasma. Die Hauptmenge von gestautem Se bei der chron. Vergiftung mit kleinen Mengen von anorgan. Se ist 2 Wochen nach Aussetzung der Zuführung entfernt. Kleine Mengen bleiben im Urin u. in einigen Geweben, bes. in der Leber 1 Monat lang u. möglicherweise noch länger. (Publ. Health Rep. **52**. 1171—77. 27/8. 1937. Washington, U. S. Public Health Service.) GROSZFELD.

Robert Robison, Kathleen Alice O'Dell Law und **Adèle Helen Rosenheim**, *Ablagerung von Strontiumsalzen bei hypertrophischen Knorpeln in vitro.* Vff. konnten die Ablagerung von Sr-Salzen bei hypertroph. Knorpeln dadurch bestätigen, daß sie die Gewebe in Sr-Phosphat bzw. -Carbonat enthaltende Lsgg. eintauchten, spektroskop. reine Sr-Lsgg. verwandten u. die Gewebe von Ca befreiten. Die so gebildeten Ndd. wurden ebenfalls spektroskop. als Sr-Phosphat oder Sr-Carbonatphosphat erkannt. (Biochemical J. **30**. 66—68. 1936. London, Lister Inst., Biochem. Dep.) BAERTICH.

Hans Schmalfuss und **Hildegard Schramm**, *Wie wirken Magenbitter, kalte Getränke, Körperbewegung auf die Verdauung durch Magensaft? Ein einfaches Meßverfahren für die Verdauungsgeschwindigkeit.* Vff. beschreiben ein einfaches Meßverf. zur Best. der Verdauungsgeschwindigkeit in vitro unter Verwendung eines geeigneten Darmsaftes (Enzynorm Nordmark), von Meßpillen (Desmoidpillen, G. POHL, Danzig-Langfuhr) u. einer geeigneten App. (langsam rotierende Drehscheibe mit Haltevorr. für die Vers.-Gefäße, Heißluftgebläse mit 55° Lufttemp.). Die Temp. der Rk.-Fl. soll 37° betragen. Verd. u. überstarker Magensaft verdaut langsamer als solcher von n. Stärke. Durch A. wird die Verdauung gehemmt, durch einen Geh. von 50—25 Vol.-% wird sie aufgehoben. Durch Magenbitter wird die Verdauung entsprechend dem Geh. an A. gehemmt. Die mittlere Fehlerbreite beträgt 2 Minuten. (Hippokrates **8**. 1001—09. 14/10. 1937. Hamburg, Univ., Chem. Inst.) SCHWAIBOLD.

Robert Gordon Sinclair, *Blutphosphorlipoide als ein Transportmechanismus.* Verfüttert man Elaidin an Katzen, so findet man innerhalb weniger Stdn. in den P-Lipoiden des Blutplasmas beträchtliche Mengen von Elaidinsäure. Bei Verfütterung während mehrerer Tage bestehen bis zu 37% der Fettsäuren aus Elaidinsäure. Die Plasma-P-Lipoide dienen als ein Mechanismus für den Transport der Fettsäuren zu den Organen, wo sie verbrannt werden. Da Elaidinsäure in den P-Lipoiden der roten Blutkörperchen nicht aufgefunden werden konnte (mit Ausnahme kleiner Mengen nach mehreren Tagen bei wiederholter Verfütterung von Elaidin), schloß Vf., daß die roten Blutkörperchen nicht am P-Lipoid teilnehmen. (J. biol. Chemistry **115**. 211—20. 1936. New York, Rochester, Univ., Dep. of Biochem. and Pharm., School of Med. and Dent.) BAERTICH.

G. Hevesy und **E. Lundsgaard**, *Lecithinämie als Folge von Fettzufuhr.* Durch Verfütterung von Öl mit radioakt. P als Na_3PO_4 an Hunde u. Best. des Anteiles dieses P im Lecithin des Blutes u. des Darmes wurde gefunden, daß das zusätzliche im Blute gefundene Lecithin nur wenig akt. P enthielt. Während der Resorption von Neutralfetten wird demnach Lecithin außerhalb des Verdauungstraktes gebildet. (Nature [London] **140**. 275—76. 14/8. 1937. Copenhagen, Univ., Inst. Theoret. Phys.) SCHWAIB.

M. B. Kogan, *Die glykämischen Reaktionen und ihre Bedeutung zur Symptomatologie und Klinik der Angina pectoris.* Bei Fällen von Angina pectoris mit Coronarthrombose u. Myokardinfarkt beobachtet man einige Tage nach dem Anfall Hyperglykämie, Glucosurie u. Acetonurie. Glucosebelastung führt zu einer Änderung der Blutzuckerkurve im Sinne einer Hyperglykämie; beim Vorliegen eines Myokardinfarkts wird die Blutzuckerkurve denjenigen bei Diabetikern ähnlich. (Klin. Med. [russ.: Klinitscheskaja Medizina] **14**. 777—86. 1936. Moskau, Kreml-Krankenh.) KUTSCHER.

M. S. Lewinsson, *Das Säurebasengleichgewicht des Organismus bei Brucellösen.* Die Unters. zeigte eine Verschiebung des Säurebasengleichgewichtes bei Brucellösen in Richtung einer Acidose. (Klin. Med. [russ.: Klinitscheskaja Medizina] **14**. 507—13. 1936. Rosstow am Don, Medizin. Inst.) KLEVER.

Niels Poczka, *Diabetesprobleme.* Zwischen n. u. diabet. Muskel besteht kein Unterschied in der Größenordnung des *Acetessigsäureabbaues.* Der *Acetaldehyd* wird beim Stoffwechselgesunden anders umgesetzt als beim azidot. Diabetiker. Beim Stoffwechselgesunden erscheint in vermehrter Menge *Milchsäure* im Blut, beim azidot. dagegen vermehrt *Aceton.* Beim Diabetiker erfolgt nur eine ganz unwesentliche Steigerung der Blutmilchsäure, dagegen eine außerordentliche Vermehrung des Acetons im

Blut u. seiner Ausscheidung im Urin. Die Störung der oxydativen Synth. wird mit großer Wahrscheinlichkeit zur eigentlichen Stoffwechselstörung des Diabetikers, wobei möglicherweise mehr die 2 C- als die 3 C-Kette betroffen wird. (Dtsch. med. Wschr. **63**. 1501—04. 1/10. 1937. Potsdam, Städt. Krankenhaus.) KANITZ.

Paavo Roine, *Die Chemie der Muskeltätigkeit.* Übersicht über neuere Forschungsergebnisse. (Suomen Kemistilehti **10**. A. 71—74. 25/8. 1937. [Orig.: finn.]) BECKMANN.

N. P. Meschkowa, *Die Verteilung des Extraktivstickstoffs des Muskelgewebes im elektrischen Feld.* II. Es wurde die Anwendung der Meth. der Elektrodialyse zur Trennung verschied. Komponenten des Muskelextraktivstickstoffs geprüft. Es zeigte sich, daß die Elektrodialyse für die Abscheidung des Carnosins, Kreatins u. Kreatinins in der Kathodenabteilung geeignet ist. Für die Reindarst. dieser Substanzen bleiben aber die üblichen Fällungsmethoden unentbehrlich. (J. Physiol. USSR [russ.: Fisiologitscheski Shurnal SSSR] **20**. 1090—95. 1936. Moskau, Medizin. Inst.) KLEVER.

W. Borssuk, *Über den Oxydationskoeffizienten der Milchsäure bei Wirbellosen.* 2. Mitt. *Über den Oxydationskoeffizienten der Milchsäure bei Medusa pilema pulmo.* Der Geh. an Milchsäure im Muskel von Pilema pulmo beträgt im Mittel unter n. Bedingungen 1,102 mg pro g Rohgewicht. Während der Anaerobiose erhöht sich der Milchsäuregehalt. Die dabei gebildete Milchsäure verschwindet während der aeroben Erholung. Der Oxydationskoeff. der Milchsäure liegt demjenigen der Wirbeltiere nahe. (J. Physiol. USSR [russ.: Fisiologitscheski Shurnal SSSR] **20**. 1083—89. 1936. Sewastopol, Akademie d. Wissenschaften.) KLEVER.

E_3. Pharmakologie. Therapie. Toxikologie. Hygiene.

G. Zirpolo, *Das schwere Wasser in der Biologie.* Nach Besprechung des Schrifttums über die Wrkg. des schweren W. auf Bakterien, Algen, Frösche, Fische u. isolierte Organe u. Gewebe kommt Vf. zu dem Schluß, daß in schwerem W. die physikal.-chem. Prozesse des Lebens langsamer ablaufen als in gewöhnlichem Wasser. Den Grund dafür findet er in der größeren D. des schweren W. u. in der geringeren Wanderungsgeschwindigkeit der H_2-Ionen. (Riv. Fisic., Mat. Sci. natur. [2] **11**. 372—77. 406—14. 1937. Neapel, Zoolog. Station.) GEHRKE.

S. Piña de Rubies, *Die Diffusion von Gold, das Meerschweinchen injiziert wurde.* Vf. untersucht die Verteilung des Goldes in den Organen des Meerschweinchens, wobei die Goldbest. spektrograph. im App. von HILGER unter Benutzung sensibilisierter Kodakplatten durchgeführt wird. Das Gold wird in der Bogenlampe bei 220 V u. 5 Amp. verdampft. Leber, Nieren u. Milz enthalten weitaus die größten Mengen (10—20 mg), Herz, Lungen, Pankreas, Ganglien, Nebennieren u. Knochen enthalten eine Zehnerpotenz weniger, während Haut, Hoden, Muskeln, Magen u. Darm nur noch ganz geringe Spuren aufweisen. Bei dieser Gelegenheit bestimmt Vf. auch noch andere Elemente in der Asche der Organe, wie Si, Ag, Cu, Pb usw. (An. Soc. españ. Física Quím. **35**. 72—75. 1937. Instituto Nacional de Fisica y Quimica.) OESTERLIN.

P. Lamarque, Jean Turchini und **P. Castel**, *Historadiographie und medikamentöse Lokalisation: Nachweis von Goldsalzen.* Mittels Historadiographie gelingt es gut bei Meerschweinchen, denen ein Goldsalz (z. B. *Au-Na-Thiopropanolsulfonat*) subcutan injiziert war, die Ablagerung des Au in den Geweben (z. B. Niere) nachzuweisen. (Arch. Soc. Sci. méd. biol. Montpellier Languedoc méditerranéen **18**. 27—29. Jan. 1937. Montpellier, Labor. Radiologie et d'Histologie, Fac. de Med.) MAHN.

Wm. de B. Mac Nider, *Eine Untersuchung über die erworbene Widerstandsfähigkeit bestimmter Gewebszellen, die durch Erholungsprozesse morphologisch verändert sind.* IV. *Über die Dauer eines erworbenen Typus atypischer Leberzellen, mit Beobachtungen über die Widerstandsfähigkeit solcher Zellen gegen die toxische Wirkung des Chloroforms.* (III. vgl. C. **1936**. II. 1963.) An Hunden, die vor 2—4 Jahren u. 7 Monaten eine schwere Leberschädigung durch *Urannitrat* überstanden hatten, als deren Folge sich eine Resistenz gegen *Chlf.* entwickelt hatte, wurden in zwei Richtungen Unterss. durchgeführt. Einmal wurde das Lebergewebe mit seinen veränderten Zellen untersucht, dann der Resistenzgrad dieses Lebergewebes gegen die tox. Wrkg. des Chlf. ermittelt. (J. Pharmacol. exp. Therapeut. **59**. 393—400. April 1937. North Carolina, Univ., Labor. of Pharmac.) MAHN.

Sestilio Gabrielli, *Beitrag zum Studium der biologischen Wirkung von Methylenblau.* Intravenöse Injektion von 1%ig. Methylenblaulsg. in Dosen von 1,5 mg je kg Körpergewicht bewirkt beim Menschen leichte Erhöhung der Körpertemp., mäßige Polypnoe, Bradicardie mit Erniedrigung der T- u. der R-Zacke der Cardiogramme, Senkung des

Blutzuckerspiegels, Erhöhung des respirator. Quotienten, Herabsetzung des Grundstoffwechsels u. Verminderung der Harnstoffbildung. Die Änderungen des Herz- u. Atmungsrhythmus werden als Vagusreizung erklärt, was auch die Deutung der Stoffwechseländerungen zuläßt. (Atti R. Ist. Veneto Sci., Lettere Arti **96**. **II**. 127—49. 1937.) Gehrke.

J. A. Lederer, *Beitrag zur pharmakodynamischen Untersuchung des Thionins. Wirkung auf den Kohlenhydratstoffwechsel und die Toxizität.* Intravenös injiziertes *Thionin* vermindert beim Kaninchen den Glykogengeh. des Muskels, während die Wrkg. auf das Leberglykogen ungewiß ist. Thionin verursacht sowohl beim Menschen wie beim Kaninchen eine leichte Steigerung der Glykämie. Thionin ruft beim Kaninchen ein starkes Lungenödem hervor, das durch einen Spasmus der pulmonären Arterien charakterisiert ist. Thionindosen von 20 mg/100 g, intraperitoneal gegeben, wirken innerhalb 25 Stdn. auf Meerschweinchen tödlich. Hierbei ist eine Ausscheidung von Methämoglobin im Urin zu beobachten. Eine länger anhaltende Thioninbehandlung, intraperitoneal oder intravenös gegeben, löst beim Kaninchen eine Anämie aus, die sich trotz der Fortsetzung der Behandlung wieder ausgleichen kann. (Arch. int. Pharmacodynam. Therap. **55**. 347—61. 1937. Wien, Allgem. Poliklin.) Mahn.

Arthur Moses, *Die Wirkung von Saponin auf das Kaninchenmyxom.* Im Hinblick auf die Wrkg., welche Saponin bei hämorrhag. Septikämie aufweisen soll, untersucht Vf. die Wrkg. von chem. reinem Saponin (Merck) beim Kaninchenmyxom. Ein Einfl. ist nicht festzustellen. (Rev. Dep. nac. Prod. Animal **4**. 47—49. 1937. Instituto de Biologia Animal.) Oesterlin.

A. Zih, *Die erythropoietische Wirkung des Bilirubins und Hämoglobins bei hungernden und milchanämischen Tieren.* (Z. ges. exp. Med. **99**. 664—69. 1936. Tihany, Ungar, biol. Forsch.-Inst.) Pflücke.

A. Zih, *Die erythropoietische Wirkung des Bilirubins bei Gallenblasenfistelanämie der Hunde.* (Z. ges. exp. Med. **99**. 657—63. 1936. Tihany, Ungar. biol. Forsch.-Inst.) Pflücke.

Yukio Aoki, *Studien über gallensaure Salze. IV. Über die Wirkung der gallensauren Salze auf die Acetonkörper im Blut und über das Lecithin als Gegenmittel.* Bei einer Injektion von 1% Taurocholsäure (I) tritt keine Veränderung in der Menge des Aceton auf, Acetessigsäure nimmt um 10% zu. β-Oxybuttersäure nimmt 23 bzw. 13% nach 1- u. 2-std. Injektion zu. Bei 5% I nehme die gesamten Acetonkörper zu, bes. nach 2 Stunden. Bei Verabreichung von 1 ccm pro kg (Kaninchen) 1% I u. 1,477% Lecithin konnte keine Veränderung festgestellt werden. Lecithin hat eine gegenmittelartige Wrkg. auf gallensaure Salze. Bei konz. Lsgg. ist die Wrkg. schwächer. Lecithin allein hat keinen Einfluß. (Sei-i-kai med. J. **56**. Nr. 3. 2—3. 1937. Tokyo, Med. College Jikei-Kwai, Labor. of Biol. Chem. [Nach engl. Ausz. ref.]) Baertich.

Yukio Aoki, *Biochemische Studien über gallensaure Salze. V. Die Wirkung der gallensauren Salze auf die Milchsäure im Blut und über das Lecithin als Gegenmittel.* Im Durchschnitt beträgt der Geh. an Milchsäure (I) im Blut bei n. Kaninchen 14,4 mg-%. Bei 1% Taurocholsäure tritt eine Abnahme, bei 5% eine Zunahme an I auf. Bei Mischungen von 1 oder 5% I u. 1,447 oder 7,235% Lecithin tritt dem n. Zustand gegenüber keine Veränderung auf. Auch hier zeigt das Lecithin eine gegenmittelartige Wrkg. auf gallensaure Salze bei Milchsäure. (Sei-i-kai med. J. **56**. Nr. 3. 3—4. März 1937. [Nach engl. Ausz. ref.]) Baertich.

Yukio Aoki, *Biochemische Studien über gallensaure Salze. VI. Die Cholesteryloleate und die Cholesterylpalmitate als Gegenmittel gegen die Wirkung von gallensauren Salzen auf den Blutzucker bei Kaninchen.* Bei Zugabe von Cholesteryloleat u. -palmitat tritt bei Injektion von gallensauren Salzen 1 ccm cholsaures Na u. taurocholsaures Na (1%) eine Verringerung des Zuckerspiegels gegenüber den Werten auf, die bei Injektion von gallensauren Salzen allein erzielt worden sind. (Sei-i-kai med. J. **56**. Nr. 3. 4—5. 1937. [Nach engl. Ausz. ref.]) Baertich.

Theodore R. van Dellen, Maurice Bruger und **Irving S. Wright**, *Die Absorption des Acetyl-β-methylcholinchlorids (Mecholyl) durch die Nasenschleimhaut. Acetyl-β-methylcholinchlorid* in Glykol- oder W.-Lsg. wird rasch durch die Nasenschleimhaut absorbiert. Von den lokalen u. allg. Rkk. der Cholinverb. ist die erfolgende, vorübergehende Blutdrucksenkung meist leicht meßbar. (J. Pharmacol. exp. Therapeut. **59**. 413—18. April 1937. New York, Hosp. of Columbia Univ.; Post-Graduate Med. School Dep. Med.) Mahn.

Khalil Saad, *Toxizität und Uteruswirkung von Iris Sisyrinchium.* Gepulverte Samen von Iris Sisyrinchium wurden mit 60%ig. A. maceriert u. perkoliert, daraus wurde eine Tinktur 1:20 hergestellt. Für Tierexperimente wurde 1 Vol. Tinktur mit 1 Vol. W. u. 1 Vol. RINGER-Lsg. verd. u. auf dem W.-Bad auf 1 Vol. eingedampft. Die Toxizität wurde an Kröten, Kaninchen u. Hunden bestimmt. Letale Dosis: Kröte 120 ccm pro kg (bei Injektion in den dorsalen Lymphsack), Kaninchen 10 ccm/kg (subcutan), Hund 2 ccm/kg (intravenös). Die Respiration war nach der Injektion beschleunigt, das Herz verlangsamt. Der Blutdruck stieg nach anfänglichem Fallen an. In Verdünnung 1:1000 verursachte die Tinktur noch Kontraktion des Kaninchenuterus. (Quart. J. Pharmac. Pharmacol. **10**. 177—87. Juni 1937. Cairo, Univ.) PETSCH.

V. E. Hall und **P. E. Chamberlin**, *Die synergistischen, wärmeerzeugenden Wirkungen des Epinephrins und Dinitrophenols.* Der Anstieg in der Sauerstoffaufnahme bei anästhetisierten Katzen nach *Dinitrophenol* ist merklich größer, wenn *Epinephrin* in physiol. Mengen während oder kurz vor der Dinitrophenolwrkg. intravenös injiziert wird. Diese Vergrößerung ist bedeutender als die Steigerung der Sauerstoffaufnahme nach Epinephrin allein. (J. Pharmacol. exp. Therapeut. **59**. 451—57. April 1937. California, Stanford Univ., Dep. Physiol.) MAHN.

William A. Fennelly, *Avertin bei der Einrichtung gebrochener Facialknochen.* Vf. berichtet zusammenfassend über seine Erfahrungen mit der *Avertin*narkose an 100 Fällen von einzurichtenden Facialknochenfrakturen. (J. Amer. dental Ass. dental Cosmos **24**. 1089—1104. Juli 1937. New York City.) MAHN.

T. Gordonoff und **G. Lehmann**, *Über die Beeinflussung der Resorptionsfähigkeit der Lunge durch Expektorantien.* X. (Z. ges. exp. Med. **99**. 731—37. 1936. Bern, Pharmakol. Univ.-Inst.) PFLÜCKE.

Tomaso Cessi, *Die chemotherapeutische Wirkung und die biologische Kontrolle der organischen Arsenikalien.* Zusammenfassung des Schrifttums über die Prüfung klin. verwendeter organ. As-Verbindungen. (Chimica **13**. 180—83. 1937.) GEHRKE.

M. U. Wiersema, *Über Salvarsanexantheme unter dem Bilde von Ekzematiden.* (Arch. Dermatol. Syphilis **176**. 99—108. 19/10. 1937. Groningen, Holland, Univ.) PFLÜ.

Luis Ayerza, Miguel A. Chavarri und **César B. Agustoni**, *Gehirnstörungen durch Salvarsan.* Manchmal (4 Fälle unter 75173) äußert sich eine Unverträglichkeit des Neosalvarsans in cerebralen Läsionen, welche klin. als Arsen-Encephalopatia oder Encephalitis hämorrhagia bezeichnet werden. (Semana méd. **44**. 155—58. 15/7. 1937. Hospital F. J. Muñiz.) OESTERLIN.

Dorothy S. Russell, *Veränderungen im Zentralnervensystem nach Arsphenaminbehandlung.* Genaue histolog. Unterss. an 3 tödlich verlaufenen Fällen von Arsphenaminvergiftung zeigten neben den charakterist. Befunden der hämorrhag. Encephalitis auch blutungsfreie nekrot. Herde in der Umgebung der Blutgefäße mit Myelinverlust des Gewebes. Vf. faßt diese Veränderung als eine weniger starke Gewebsrk. auf, die aber, wie die Blutungsrk. auf Sensibilisierung beruht. Eine gewisse Ähnlichkeit der nicht hämorrhag. Veränderungen mit den anatom. Bildern bei der Tollwut- u. Pockenschutzimpfungsencephalitis legt auch die Vermutung nahe, daß vielleicht ein virusähnliches schädliches Agens durch die chem. Giftwrkg. aktiviert worden ist. (J. Pathol. Bacteriology **45**. 357—65. Sept. 1937. London, London Hosp.) SCHNITZER.

Ladislaus Mándi, *Chemotherapeutische Wirkung im Spiegel der Hämatologie.* 1. Teil. *Die Wirkung der Solganal-Bismosalvankur auf die Gestaltung des hämoklinischen Bildes Tuberkulosekranker.* Aus klin. Unterss. bei der Goldbehandlung des Tuberkulose mit *Solganal B oleosum*, kombiniert mit dem Bi-Präp. *Bismosalvan* ergab sich die hohe Bedeutung der Blutuntersuchung (Blutsenkungsrk. u. Blutmorphologie) für die Beurteilung des Behandlungserfolges u. als Richtlinie für die Anwendung u. Dosierung des Goldes. (Beitr. Klinik Tuberkul. spezif. Tuberkul.-Forschg. **90**. 321—38. 1937. Debrecen, Augusta Sanat.) SCHNITZER.

José A. Urquiza, *Sagrotan bei der Behandlung schmerzhafter Geschwülste der Beine.* Sagrotanbäder erzielten gute Erfolge. (Semana méd. **44**. 444—47. 19/8. 1937. Hospital Rawson, Provincia de Salta.) OESTERLIN.

G. Hopf, *Zur Frage der „antiphlogistischen" Wirkung des Calciums.* Ca in Form einer Calciumsalbe kann statt antiphlogist. entzündungsfördernd wirken, wenn $CaCl_2$ auf einen bereits bestehenden Entzündungsprozeß einwirkt. Die Einw. von Ca auf die Gefäße verhindert den Abtransport der entzündlichen Stoffwechselprodukte. Die Verss. wurden an der Staphylokokkenentzündung des Kaninchenohrs u. an der Senfölbinde-

hautentzündung des Kaninchenauges vorgenommen. (Arch. Dermatol. Syphilis **175**. 609—17. 1937. Hamburg, Univ., Hautklinik.) SCHNITZER.

Carl Fischer, *Homöopathische Arzneimittel in der Dermatologie.* (Dermatol. Wschr. **105**. 1364—67. 16/10. 1937. Wuppertal-E., Städt. Krankenanstalten, Haut-Klin.) PFLÜ.

G. B. Hogaboom jr., *Chemische Verbrennungen, ihre Natur und Behandlung.* Vf. berichtet über günstige Erfahrungen mit Gentianaviolettgallerte u. mit Pikrinsäurelsg. bei sofortiger Behandlung von Verbrennungen aller Grade. Für Verbrennungen an den Augen ist Übergießen mit reinem W. der Behandlung mit Neutralisationsmitteln vorzuziehen, zur Nachbehandlung kommen lindernde Salben in Betracht. Auch sonst sind bei Säure- u. Laugeverbrennungen reichliche Mengen W. anzuwenden. Für einzelne Verbrennungsmittel werden Sondervorschriften mitgeteilt. (Metal Ind. [New York] **35**. 398—400. Aug. 1937.) R. K. MÜLLER.

René Fabre, *Die moderne Richtung der Toxikologie.* Zusammenfassender Bericht über Vergiftungen u. Berufskrankheiten u. neue Möglichkeiten zu ihrer Erkennung u. Identifizierung (8 Tabellen). (Bul. Soc. Chim. România **16**. 9—30. 1934. [Orig.: franz.]) PETSCH.

O. Noetzel, *Einige interessante Fälle aus der toxikologischen Praxis.* Verschied. Vergiftungsverss. u. ihr Nachw. werden beschrieben. Als Gifte wurden verwandt: Jodtinktur, Zeliokörner (Thallium) u. Strychninnitrat in Kaffee u. Oxalsäure in Rum. (Pharmaz. Zentralhalle Deutschland **78**. 529—33. 2/9. 1937. Breslau, Chem. Unters.-Amt.) PETSCH.

S. G. Sserebrjanaja, *Über die Speicherung von Kupfer im Organismus von fleischfressenden Tieren und die Wege seiner Abscheidung.* Durch Verss. an Katzen, die Cu in Form von Cuprum albuminatum von 0,03—3,6 g pro die erhielten, konnte festgestellt werden, daß der Magendarmkanal sich an große Mengen von Kupferverbb. gewöhnen kann. Die n. Schleimhaut des Magendarmkanals zeigt die Fähigkeit, die Kupferverbb. aufzusaugen, die sich in fast allen Organen, vorwiegend in der Leber verteilen. Das Kupfer wird aus dem Organismus hauptsächlich durch die Leber, in beträchtlich geringerem Maße durch die Nieren u. möglicherweise auch durch die Milchdrüsen abgeschieden. Die Kupferverbb. treten auch durch die Placenta durch u. lagern sich in den Organen der Frucht ab. (Problems Nutrit. [russ.: Woprossy Pitanija] **5**. Nr. 6. 123—28. 1936. Kiew, Ernährungsinst., Toxikolog. Labor.) KLEVER.

Kenzo Hasimoto, *Wie wirkt die Verwendung von Sauerstoff und Kohlendioxyd bei Kohlenoxydvergiftung?* Vf. stellt fest, daß als bestes Gegenmittel bei CO-Vergiftung ein Gemisch von O u. CO_2 sich bewährt. CO wird rascher ausgestoßen, der O-Geh. des Blutes ist rasch wiederhergestellt, ebenso wie der CO_2-Geh. regelmäßig bleibt. Das p_H des Blutes, das starke Acidosis zeigt, neigt zur raschen Verschiebung. (Tohoku J. exp. Med. **28**. 434—54. 1936. Sendai [Japan], Univ., Physiol. Labor. [Orig.: engl.]) BAERTICH.

R. M. Mayer, *Verzögerter Alkoholumsatz bei Luminalvergiftung.* Vf. fand 40 Stdn. nach Abschluß des A.-Genusses bei einer Person, die 200—220 g absol. A. durch alkoh. Getränke einnahm, eine Konz. von 1,12‰ im Harn u. im Leichenharn 1,20‰, im Leichenblut 1,30‰. Die betrunkene Person nahm 11 Tabletten Luminal zu 0,3 g u. bekam von der Ehefrau, die unter Anklage des Mordes steht, weitere 10 Tabeletten verabreicht. Die Luminalwrkg. setzte erst dann ein, als die Hauptmenge des A. schon resorbiert war. (Dtsch. Z. ges. gerichtl. Med. **27**. 80. 1936. Königsberg, Inst. für gerichtl. Med.) BAERTICH.

I. S. Alexandrow, *Über die relative toxische Wirkung der aromatischen Amino- und Nitroverbindungen auf weiße Mäuse durch die Haut.* Die Verss. mit cutaner Applikation auf die Haut des Schwanzes von weißen Mäusen verschied. aromat. Amino- u. Nitroverbb. zeigten, daß die Wrkg. durch die Haut für die fl. Stoffe der obengenannten Gruppen nach der Stärke ihrer Giftigkeit in folgender Reihe abnimmt: *Anilin, Methylanilin, Äthylanilin, Dimethylanilin, Nitrobenzol, o-Nitrotoluol, m-Nitrotoluol, p-Phenetidin.* Unter gleichen Bedingungen verringerte sich die Wrkg.-Kraft der festen Stoffe nach folgender Reihe: *p-Toluidin, p-Nitrochlorbenzol, m-Dinitrobenzol. — p-Nitroanilin, p-Diphenylendiamin, p-Nitrotoluol* u. *p-Nitrophenetol* riefen während der 6-std. Exposition keine merklichen Veränderungen der Atmung u. der motor. Rk. hervor. (J. Physiol. USSR [russ.: Fisiologitscheski Shurnal SSSR] **20**. 1100—09. 1936. Leningrad, Tox. Labor.) KLEVER.

T. L. Schulte, *Chronische Toxizität des Dinitrophenols: funktionelle und morphologische Veränderungen in der Leber.* Die tägliche perorale Verabreichung von

20 mg/kg *α-Dinitrophenol* am Hunde (175 Tage lang) bewirkt subakute Vergiftung u. eventuell Tod. Jedoch ist, nach dem Ergebnis des Galaktose- u. Harnsäuretoleranztests keine Veränderung der Leberfunktion festzustellen. Auch die patholog. Unters. ergab keinen Unterschied in den Lebern behandelter u. unbehandelter Tiere. (J. Pharmacol. exp. Therapeut. **59**. 419—23. April 1937. San Francisco, Stanford Univ., School of Med., Dep. Pharmac.) MAHN.

Kenkai Ujiie, *Über die Beziehungen der durch Hepatotoxin hervorgerufenen Leberschädigungen zur Giftigkeit verschiedener Narkotica.* Vf. bespricht in einer breit angelegten Arbeit die Nachprüfung der früher von KASHIWABARA behandelten, durch Hepatotoxinserum verursachten Leberschädigung, dann die Unters. der Wrkg. der Narkotica durch Leberschädigung. Gesamt-N im Blut vermindert sich, im Harn neigt er zu Zunahme; Rest-N im Blut vermehrt sich, ebenso Harnstoff-N. Das Verhältnis Harnstoff-N zu Rest-N nimmt mit dem Fortschreiten der Vergiftung ab. Aminosäurefraktions-N des Blutes vermehrt sich beträchtlich. Ca vermehrt sich im Blut, nimmt im Harn ab. K vermindert sich im Blut, nimmt im Harn zu. Gesamt-P, Cl vermehrt sich im Blut, vermindert sich im Harn. Die Hauptveränderung ist die sich über die ganze Leber erstreckende Degeneration der Leberzellen. — Die Letaldosis von Cocain für das gesunde Kaninchen beträgt 10—12 mg; Kaninchen mit Leberschädigung stirbt durch 7,6—8,7 mg Cocain. Die gleichen Zahlen Novocain sind 60—68 mg u. 42—52 mg, für Nupercain 3,0—3,8 mg u. 2,0—3,1 mg, für Evipannatrium 124—130 mg u. 77 bis 85 mg, für Avertin 204—216 mg u. 133—141 mg. (Tohoku J. exp. Med. **28**. 381—422. 1936. Sendai, Japan, Univ., Gerichtl. Medizin. Inst. [Orig.: dtsch.]) BAERTICH.

G. R. Cameron und **W. A. E. Karunaratne**, *Tetrachlorkohlenstoffcirrhose hinsichtlich der Leberregeneration.* (J. Pathol. Bacteriology **42**. 1—21. 1936. London, Univ. College Hospital Med. School.) ABDERHALDEN.

W. Aeg. Timmerman, *Nahrungsmittelvergiftung durch Staphylokokken.* Beschreibung einiger Fälle von Vergiftungen nach Verzehr von Leberwurst. Die Staphylokokken bildeten ein Enterotoxin, das bei einer Vers.-Person akute Nahrungsmittelvergiftung hervorrief. (Nederl. Tijdschr. Geneeskunde **81**. 4443—47. 18/9. 1937. Utrecht, Rijks-Instituut v. d. Volksgezondheid.) GROSZFELD.

Walter Meyer, *Auftreten und Bekämpfung von Hautschädigungen in der Lack- und Farbenindustrie.* (Farbe u. Lack **1937**. 381. 390—92. 18/8.) PFLÜCKE.

M. Schmidtmann, *Über chronische Autoabgasschäden. Untersuchungen am Dieselmotor.* Verss. an Kaninchen. Der im *Abgas der Ölmotoren* vorhandene Ruß gelangt bei Vers.-Kaninchen, die während längerer Zeit Abgase einatmen, bis tief in die Lungen. Zuerst finden sich die Kohlenteilchen nur in frei in den Alveolen liegenden Staubzellen, später sieht man vorwiegend interstitielle knotenförmig zusammenliegende Staubzellenhäufchen. Nach längerer Zeit liegen die Staubzellen häufig in einem derben Schwielengewebe, zuweilen kommt es zu einem Einwachsen des Epithels in die Lungenalveolen. Das Epithelwachstum hat aber nirgends geschwulstmäßigen Charakter. Die Einatmung von reichlichen Mengen derartiger Abgase ist demnach nicht als belanglos anzusehen, vom hygien. Standpunkte wäre es erwünscht, wenn das Entweichen größerer Abgaswolken beim Ölmotor vermieden werden könnte. (Arch. Gewerbepathol. Gewerbehyg. **9**. 1—13. 1937. Stuttgart-Bad Cannstadt, Städt. Krankenh.) FRANK.

F. Pharmazie. Desinfektion.

W. Peyer, **G. Hoffmann** und **H. Schölzel**, *Schlesischer Spanischer Pfeffer.* In Schlesien angebauter Paprika wurde untersucht. Die Droge entsprach ungefähr den Anforderungen des D. A.-B. VI. (Dtsch. Apotheker-Ztg. **52**. 799—801. 26/6. 1937. Breslau.) PETSCH.

Ingeborg Oppel, *Ergänzende Mitteilungen über den Blausäuregehalt von Leinsamen.* (Vgl. GERLOFF u. OESTERMANN, C. **1937**. II. 3194.) In 7 verschied. Arten Leinsamen wurden HCN-Mengen von 5,18—18,14 mg pro 100 g Samen gefunden. (Pharmaz. Zentralhalle Deutschland **78**. 577—78. 23/9. 1937.) PETSCH.

T. Q. Chou und **P. F. Mei**, *Beitrag zur Kenntnis der Inhaltsstoffe der chinesischen Droge Lei-Kung-Teng, Tripterygium Wilfordii Hook. I. Über den Farbstoff und die Zucker.* Die chines. Droge Lei-Kung Teng, die als insekticides Mittel gebraucht wird, wurde auf ihre Bestandteile untersucht. Es wurden ein roter Farbstoff (Trypterin), Dulcit, Glucose u. Fructose gefunden. — Die Droge wird im Soxhlet mit PAe. ausgezogen u. die aus dem PAe. ausgeschiedenen Krystalle aus Ä.-PAe. umkrystallisiert.

Blutrote kub. Krystalle. F. 195° (Zers.). Leicht lösl. in organ. Lösungsmitteln, schwer lösl. in PAe., unlösl. in Wasser. Ammoniakal. $AgNO_3$-Lsg. wird bei Zimmertemp. reduziert. Analyse: $C_{25}H_{37}O_3$. Die mit PAe. erschöpfend extrahierte Droge wurde mit 90%ig. A. ausgezogen. Es kryst. Dulcit (identifiziert durch Deriv. u. oxydativem Abbau). Zur Isolierung der Zucker wurde die Droge mit 90%ig. A. ausgezogen u. nach Fällung mit Bleiacetat Glucose u. Fructose in üblicher Weise isoliert. (Chin. J. Physiol. **10**. 529—34. 1936. Shanghai, Académie Nationale de Peiping u. Univ. Franco-Chinoise.) PETSCH.

R. Jaretzky und **K. Breitwieser**, *Verfälschungen der Radix Pimpinellae im Handel.* Mkr. Unters. von 13 Drogenmustern. 6 mikrophotograph. Abbildungen. (Dtsch. Apotheker-Ztg. **52**. 797—99. 26/6. 1937. Braunschweig, Techn. Hochsch.) PET.

H. J. van Giffen, *Muß die Anzahl der Untersuchungsvorschriften in der Pharmakopöe und im Codex erweitert werden?* Vf. befürwortet die Aufnahme allg. Unters.-Vorschriften für zusammengesetzte Präparate. (Pharmac. Weekbl. **73**. 1545—49. 1936.) PETSCH.

—, *Die Arzneimittel der Pharmacopoea Helvetica V und ihre Rezeptur.* Eine Rezeptursammlung für den prakt. Arzt, herausgegeben vom Verband der Schweizer Ärzte u. dem Schweizer Apothekerverein. Enthält Rezepte in den Hauptgruppen nach Indikationsgebieten geordnet mit Unterteilung in die einzelnen Arzneistoffe. Die Beschreibung der einzelnen Arzneimittel enthält: Definition, Wrkg. u. Anwendung, geeignete Arzneiformen, Maximaldosen, gebräuchliche Dosen u. Rezeptbeispiele. Die Orientierung wird durch doppeltes Register (Indikationen- u. Sachregister) erleichtert. (Pharmac. Acta Helvetiae **12**. Nr. 7/10. 1—207. 11/9. 1937.) PETSCH.

E. Caserio, *Ein neues Salz des Emetins. Emetincamphersulfonat*, hergestellt durch Schütteln der wss. Lsg. von Camphersulfonsäure mit äther. Emetinlsg., bildet farblose Krystalle, leicht lösl. in W., lösl. in A., unlösl. in Ä., F. 134—135°. Es ist auch in wss. Lsg. gut haltbar, vereinigt die pharmakol. Wirkungen beider Komponenten, ist aber nur $^1/_3$ so giftig wie Emetin. (Boll. chim. farmac. **76**. 365—68. 15/7. 1937. Pavia.) GRI.

I. Silberg, *Die Herstellung von 2-Phenylchinolin-4-carbonsäure.* Auf dem Verf. von D. R. P. 287 304 (C. **1915**. II. 933) beruhende Vorschrift zur techn. Herst. von 2-Phenylchinolin-4-carbonsäure (Atophan). — Eine Lsg. von 0,675 kg Isatin in 2,7 kg 33%ig. KOH wird mit 0,72 kg Acetophenon vermischt u. 6 Stdn. bei 90—95° gerührt. Nach Verdünnen mit 10 l W. wird die Rk.-Fl. mit verd. HCl oder Essigsäure bis zur beginnenden Nd.-Bldg. versetzt, Acetophenon mit W.-Dampf abgetrieben u. das Atophan vollends gefällt. Zur Reinigung wird es aus 10—11 l 2,5%ig. Sodalsg. mit 2 bis 2,25 kg NaCl als Na-Salz abgeschieden, dieses mit HCl zerlegt u. die erhaltene Säure aus A. (1 : 30—35) umkrystallisiert. — Das für die Kondensation benötigte Isatin wurde wie folgt gewonnen: Ein Gemisch aus 4,5 kg Indigoteig, 31,5%ig, 1,89 kg $Na_2Cr_2O_7$ u. 2,8 l W. wurde unterhalb +5° mit 2,055 l H_2SO_4 in 2,52 l W. verrührt, nach 2—3 Stdn. auf 50—55° erwärmt, bei dieser Temp. 3 Stdn. u. dann bis zum Erkalten gerührt. Der Nd. wird bei 70—75° mit ca. 4 l 10%ig. NaOH ausgezogen, die Lsg. bei 60—65° mit 1 l 2%ig. $KMnO_4$-Lsg. behandelt, filtriert, mit wenig verd. HCl versetzt u. nach nochmaliger Filtration mit HCl neutralisiert. (Ind. organ. Chem. [russ.: Promyschlennost organitscheskoi Chimii] **2**. 479—81. 1936.) MAURACH.

Jack Marris Rowson, *Die Beziehungen zwischen Konstitution und Viscosität von Traganthgummilösungen.* Traganthgummi enthält lösl. u. unlösl. Bestandteile (Bassorin). Die letzteren quellen in W. u. werden beim Kochen hydrolysiert. Vf. untersuchte die Beziehungen der Viscosität zum Methoxylgeh. (Bassorin) des Traganthgummis u. findet weitgehende Parallelität zwischen beiden (oftmals ist jedoch die Viscosität noch weit höher, als sich aus dem Bassorin- bzw. Methoxylgeh. ableiten läßt), während sich bei der VZ. gar keine Beziehungen ergaben. Der Methoxylgeh. wurde nach ZEISEL, die Viscosität im Fallkugelviscosimeter bestimmt. Vorschlag für die brit. Pharmakopöe. (Quart. J. Pharmac. Pharmacol. **10**. 161—76. Juni 1937. Manchester, Univ.) PETZSCH.

Erich Herrmann, *Die zur Behandlung von unreiner Haut angewandten Arzneistoffe.* Besprechung des Krankheitsbildes von Akne u. Seborrhöe u. der dagegen angewandten Salben, Seifen, Schüttelmixturen, Waschwässer u. Puder. Rezepte. (Dtsch. Apotheker-Ztg. **52**. 814—16. 26/6. 1937. Dresden.) PETSCH.

Th. Sabalitschka, *Über die antioxygene Wirkung des Hydrochinons und seine Ungeeignetheit zur Konservierung von Arzneimitteln.* Vf. bespricht die stark tox. Wir-

kungen des Hydrochinons u. lehnt seine Verwendung als Konservierungsmittel ab. (Dtsch. Apotheker-Ztg. **52**. 1202—04. 25/9. 1937.) PETSCH.

K. H. Bauer, *Maßanalytische Methoden des Arzneibuchs.* Best. von Oxalsäure u. von H_2O_2 mit $^1/_{10}$-n. $KMnO_4$. (Pharmaz. Zentralhalle Deutschland **78**. 534—36. 2/9. 1937. Leipzig.) PETSCH.

P. Karsten, *Die Jodidbestimmung nach Richard in Jodtinktur und in Natrium- und Kaliumjodid.* Die Mängel der verschied. Jodidbest.-Methoden werden diskutiert u. der Einfl. der Anwesenheit von Na-Tetrathionat auf die Ergebnisse der Jodidbest. nach RICHARD geprüft. Vf. stellt dabei fest, daß zur Abstumpfung der Säure 30 ccm 5%ig. Lsg. von $Na_2HPO_4 \cdot 2\,H_2O$ zugefügt werden muß, ferner daß nach dem Ansäuern mit Weinsäure erst nach 10 Min. abgestumpft werden darf u. vor der Titration 0,5 g KJ zugesetzt werden müssen. (Pharmac. Weekbl. **73**. 1658—68. 1936. Groningen, Rijks-Univ.) PETSCH.

Juan de Guevara und **Julio López**, *Untersuchung über das Element Silber in einigen Pharmazeuticas.* Vff. untersuchten nach verschied. Methoden, nach der gravimetr., volumetr. u. nach der Meth. von VOLHARD den Ag-Geh. verschied. Pharmazeutica, u. a. Kollargol, Elektrargol, Silvol, Neosilvol, Targesin, Agesulf u. Albargina. Sie finden, daß die Meth. VOLHARD die besten Resultate liefert, während die mit der gravimetr. Meth. erhaltenen Werte zu niedrig sind. (Bol. Soc. quim. Peru **2**. 163—67. 1936. Lima, Univ., Mayor de San Marcos.) BAERTICH.

H. J. van Giffen, *Die Untersuchung von „Akkertjes" und die Bestimmung von Methylacetanilid.* Die „Akkertjes" enthalten 400 mg Acetylsalicylsäure, 100 mg Phenacetin, 30 mg Coffein u. 45 mg Methylacetanilid. Meth.: Eine gewogene Menge des Kapselinhalts wird mit Pottaschelsg. versetzt u. mit Chlf. ausgeschüttelt (im Chlf. Coffein, Phenacetin u. Methylacetanilid). Die Pottaschelsg. wird angesäuert u. mit Chlf. ausgeschüttelt (Acetylsalicylsäure). Nach Verdampfen des Chlf. wird zur Trennung von Coffein, Phenacetin u. Methylacetanilid das letztere durch einen trockenen Luftstrom unter Erwärmen verflüchtigt u. in kaltem W. aufgefangen (wird nach Ausschütteln mit Chlf. als Substanz bestimmt). Der Rückstand wird mit W. gekocht u. filtriert (ungelöst ein Teil des Phenacetins). Aus der Lsg. wird das Coffein durch Jod-Jodkalilsg. ausgefällt, abfiltriert u. durch NaOH das Coffein regeneriert. Im Filtrat befindet sich das Phenacetin, das nach Zusatz von NaOH durch Chlf. ausgeschüttelt u. mit dem anderen Teil (Ungelöstes) vereinigt wird. (Pharmac. Weekbl. **73**. 1685—92. 1936.) PETSCH.

Carlos Coutinho, *Über die vom Völkerbund vorgeschlagene Methode der Morphinbestimmung im Opium.* Vf. beschreibt den Gang der Völkerbundsmeth. (Kalkmeth.) u. führt nach dieser, sowie nach den Methoden der brit., amerikan. u. schweizer. Pharmakopöe eine Reihe von Bestimmungen aus. Schließlich gibt Vf. eine eigene Meth. an. (J. Pharmac. Belgique **19**. 645—47. 661—64. 679—81. 29/8. 1937.) PETSCH.

Pharmaceutische Gesellschaft „Vadag" Akt.-Ges., Vaduz, Liechtenstein, *Abscheiden wässeriger toxischer Verunreinigungen aus rohen Diaminodioxyarsenobenzolbasen.* Hierzu vgl. F. P. 741 674; C. **1933**. I. 3467. Abweichend hiervon erfolgt das Neutralisieren der HCl durch Salze solcher organ. Säuren, die in freiem Zustande in A. leicht lösl. sind, z. B. durch Essigsäure, Milchsäure oder Salicylsäure. Die Verunreinigungen können als Nd. durch Abfiltrieren leicht entfernt werden, u. es bleibt eine schwach saure Lsg. der reinen Diaminodioxyarsenobenzolbase in A. zurück. (**Jug. P. 13 529** vom 11/12. 1936, ausg. 1/9. 1937.) FUHST.

I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges., Frankfurt a. M., *3-(Bisdioxypropyl)-amino-4-oxy-3'-dioxypropylamino-4'-oxyarsenobenzolmonoformaldehydsulfoxylatnatrium.* Man läßt auf eine wss. Lsg. von *3-(Bisdioxypropyl)-amino-4-oxy-3'-amino-4'-oxyarsenobenzolmonoformaldehydsulfoxylatnatrium Glycid* einwirken. — *Heilmittel.* — Vgl. D. R. P. 623 450; C. **1936**. I. 2145. (**Schwz. P. 190 543** vom 5/3. 1935, ausg. 16/7. 1937. D. Prior. 10/3. 1934.) DONLE.

Lever Brothers Co., übert. von: **Carl N. Andersen**, Watertown, Mass., V. St. A., *Organische Quecksilberverbindungen* der allg. Zus. $RHg \cdot R_1$, worin R ein aromat. Kern, der an einem C-Atom direkt ein Hg-Atom gebunden enthält u. in welchem kein C-Atom mit anderen Elementen als C, H oder Hg gebunden ist; u. R_1 ein Rest, der einen aromat. Kern enthält, an den eine gesätt., eine COOH-Gruppe enthaltende Seitenkette gebunden ist u. an welchen die RHg-Gruppe durch Ersatz des H-Atoms der COOH-Gruppe gebunden ist. — 17,64 g *Phenyl-Hg-Hydroxyd* in 4 l W. lösen, filtern,

mit 10,03 g *Mandelsäure* in 400 ccm W. versetzen. *Phenyl-Hg-mandelat*, F. 198°. Ebenso erhält man die *Phenyl-Hg-Verbb. von Tropa-, Phenylessig-, Hydrozimtsäure* (FF. 120, 153—154, 118°), ferner von *Naphthyl-* u. *Diphenylessigsäure. Keimtötende Wirkung.* (**A. P. 2 085 063** vom 7/12. 1934, ausg. 29/6. 1937.) DONLE.

Jean Lucien Régnier, Frankreich, *Anästhesierend wirkende Verbindungen.* Man setzt Chloride oder Anhydride organ. Säuren mit anästhesierend wirkenden Basen, die eine prim. oder sek. Aminogruppe enthalten, um, Bes. geeignet sind die in F. P. 789156; C. **1936**. I. 2773 u. F. P. 46773; C. **1937**. I. 385 genannten Säuren. Man erhält so z. B. aus *p-Aminobenzoyldiäthylaminoäthanol* mit *Benzoylchlorid* eine *Benzoylverb.*, F. 78—79°; mit *Isobuttersäurechlorid* eine *Verb.* vom F. 142°, ferner eine *Phenylpropionylverb.*, F. 60—61°. (**F. P. 815 220** vom 3/3. 1936, ausg. 8/7. 1937.) DONLE.

Gesellschaft für Chemische Industrie in Basel, Basel, Schweiz, *Diphenylessigsäure-2-diäthylaminoäthanolester.* Vgl. Schwz. P. 185 361; C. **1937**. I. 5156. Man erhält den Ester auch, wenn man eine Verb., die den Rest der Diphenylessigsäure enthält, mit einer Verb. umsetzt, die geeignet ist, den Halogenäthylrest einzuführen u. den so gewonnenen 2-Halogenester mit *Diäthylamin* (I) umsetzt. — 23 (Teile) *Diphenylessigsäurechlorid* mit 8 *Äthylenchlorhydrin* in Ggw. von Pyridin umsetzen. *Diphenylessigsäure-2-chloräthanolester*, $Kp._{0,01}$ 130—135°, (II). 27 II mit 14 I umsetzen. — Man kann auch ein Salz der Diphenylessigsäure mit einem Äthylendihalogenid oder einem Äthylenhalohydrin umsetzen u. den in letzterem Falle entstehenden Oxyäthanolester z. B. mit $SOCl_2$ behandeln. (**Schwz. P. 190 541** vom 13/11. 1934, ausg. 16/7. 1937.) DONLE.

Gesellschaft für Chemische Industrie in Basel, Basel, Schweiz, *Trihexosandicarbonsäure* (I). *Trihexosan* (II) wird in alkal. Lsg. mit der zur Bldg. zweier COOH-Gruppen erforderlichen Menge Oxydationsmittel (Permanganat, Halogen, Salze der unterchlorigen Säure, Chlorkalk, H_2O_2) behandelt. — 100 (Teile) II u. 15 NaOH in 1200 W. lösen, mit 85 $KMnO_4$ versetzen, in der Kugelmühle mahlen, Mn-Schlamm abtrennen, Lsg. mit Barytwasser versetzen, Nd. absaugen, mit 25%ig. H_2SO_4 verreiben, $BaSO_4$ abfiltrieren, Filtrat in 10 A. einrühren. I, weiße Flocken. Die meisten Salze der Säure sind in W. leicht lösl., aber nicht zerfließlich. — *Therapeut. Verwendung.* (**Schwz. P. 190 540** vom 21/11. 1935, ausg. 16/7. 1937.) DONLE.

F. Hoffmann-La Roche & Co., Akt.-Ges., Basel, Schweiz, *2,4-Dioxo-3,3-diallyl-6-methyltetrahydropyridin.* Man läßt auf die Alkalisalze des *2,4-Dioxy-6-methylpyridins* in wss. Lsg. bei Ggw. von Cu Allylhalogenide einwirken. F. 84—85°, $Kp._{14}$ 208 bis 210°. Die Verb. geht bei der katalyt. Hydrierung in die *Dipropylverb.*, F. 104°, über. — *Arzneimittel.* — Vgl. D. R. P. 634 285; C. **1936**. II. 4144. (**Schwz. P. 189 755** vom 1/7. 1936, ausg. 2/8. 1937. D. Prior. 28/8. 1935.) DONLE.

N. V. Nederlandsche Kininefabriek, Maarssen, Holland, *5-Benzoylamino-m-phenanthrolin. 5-Amino-m-phenanthrolin* wird in äther. Lsg. mit *Benzoylchlorid* erhitzt, F. 170°. *Heilmittel.* — Vgl. hierzu Ind. P. 22 312; C. **1936**. II. 132. (**Schwz. P. 190 546** vom 2/9. 1935; ausg. 16/7. 1937. Holl. Prior. 22/12. 1934.) DONLE.

Troponwerke Dinklage & Co., Köln-Mülheim, *Verbindung aus Cotarnin und Dipropylbarbitursäure* (I). *Cotarninchlorid* u. ein Alkalisalz von I werden in Aceton gelöst, in der Wärme behandelt, die Verb. mit W. ausgefällt. — Das Prod. bewirkt eine aton. Stillsetzung des isolierten, kontrahierten Uterus u. ist 3,7-mal wirksamer als *Hydrastinin.* (**D. R. P. 650 614** Kl. 12p vom 11/6. 1936, ausg. 27/9. 1937.) DONLE.

G. Analyse. Laboratorium.

Mields, *Selbstbau elektrisch beheizter Laboratoriumsöfen.* (Vgl. C. **1937**. II. 3489.) (Chemiker-Ztg. **61**. 686. 21/8. 1937. Meißen.) R. K. MÜLLER.

P. Gesteau, *Ein verbesserter Thermoregulator.* Prinzip: Ein Kölbchen mit einer leichtflüchtigen Fl. taucht in den Thermostaten u. ist mit einer Hg-Säule verbunden. In das Hg taucht eine Widerstandsspule so ein, daß beim Steigen u. Fallen des Hg-Spiegels (entsprechend den Veränderungen des Dampfdrucks in dem Kölbchen) mehr oder weniger Windungen dieser Spule kurzgeschlossen werden. Durch diese Widerstandsänderung wird in einer Gegentaktverstärkeranordnung (durch Wechselstrom gespeist) eine einseitige Phasenverschiebung hervorgerufen, die zu einer Änderung des Anodenstroms führt (Einzelheiten s. Original). (J. Pharmac. Chim. [8] **26** (129). 105—11. 16/8. 1937. Paris.) PETSCH.

Rubert S. Anderson, *Versuch zum Gebrauch von Krystallen als Calciumelektroden.* Die früher (C. **1936**. II. 3336) mit Calcit- u. Fluoritkrystallen angestellten Verss. werden nach Erhöhung der Leitfähigkeit der Krystalle wiederholt. Es zeigte sich, daß die verwendeten gewöhnlichen Glaszellen, in denen die Krystalle mit Paraffin befestigt waren, nicht zu eindeutigen Ergebnissen führen. Offenbar ist die Paraffinglasfläche störend. Gleiche Erscheinungen zeigen sich bei Ersatz des Paraffins durch Wachs. Vorschlag einer anderen Anordnung bei Verwendung von mit Röntgenstrahlung behandeltem Fluorit. (J. Amer. chem. Soc. **59**. 1420—22. Aug. 1937.) DREWS.

Herbert Winter, *Prüfung metallischer Werkstoffe durch die quantitative Spektralanalyse.* Überblick über die Grundlagen u. die prakt. Durchführung. (Umschau Wiss. Techn. **41**. 611—14. 4/7. 1937.) R. K. MÜLLER.

George Ahier, *Über die Filter nach Christiansen.* (Vgl. C. **1936**. II. 2174 u. WEIGERT u. STAUDE, C. **1928**. I. 1205.) Ein Filter nach CHRISTIANSEN besteht aus einer Kuvette mit planparallelen Wänden, die eine Fl., z. B. Methylbenzoat, u. ein durchsichtiges Pulver, z. B. Glaspulver, von gleichem Brechungsindex enthält. Von parallelem, weißem Licht läßt dieses Filter fast monochromat. Licht geringer Bandbreite durch. Vf. gibt eine Formel an, durch die die Leistung verschied. Filter verglichen werden kann. Von der Fl. wird verlangt, daß sie bei möglichst großer Transparenz einen möglichst großen Dispersionsunterschied gegen das Pulver hat. Außerdem muß der Ausdehnungskoeff. der Fl. möglichst klein sein, damit Temp.-Schwankungen nur wenig auf die Lage des Bandes einwirken. Die bisher gebräuchlichen, meist organ. Fll., erfüllen diese Bedingungen nicht gut. Vf. hat deshalb eine große Anzahl Fll., hauptsächlich wss. Lsgg., untersucht u. gibt folgende Zusammenstellung an, wobei μ die Wellenlänge des Lichtes u. l (in Å) die Bandbreite, gemessen in Å, bedeutet:

μ	μ		l (in Å)
0,70 bis	0,57	K_2HgJ_4 aq + schweres Flint $n_D = 1,72$	100 bis 50
0,57 „	0,50	K_2HgJ_4 aq + Kron $n_D = 1,62$	125 „ 60
0,50 „	0,40	$BaHgBr_4$ aq + Kron $n_D = 1,62$	100 „ 300
0,40 „	0,357	Antipyrin + Äthylaminocrotonat + Kron	50 „ 20
0,357 „	0,325	Antipyrin aq + geschmolzener Quarz	125 „ 20
0,325 „	0,27	$HgBr_2$ aq + „ „	83 „ 35
0,27 „	0,23	$LiCl_2$ aq + „ „	45 „ 15
0,27 „	0 23	Zuckerwasser + „ „	230 „ 15
0,23 „	0,205	H_3PO_4 aq + Fluorit	200 „ 50

Um die Bandbreite möglichst klein zu halten, muß mit streng parallelem Licht gearbeitet werden. Es wird dafür die Verwendung eines Teleobjektives von $f = 2$ m empfohlen, wobei die App. nicht unhandlicher wird. Man erreicht auf diese Weise im sichtbaren Spektr. Bandbreiten von nur 2—12 Å. (C. R. hebd. Séances Acad. Sci. **205**. 37—39. 5/7. 1937.) SCHRECK.

Maurice Déribéré, *Fluorescenzindicatoren.* Zusammenstellung der Grenz-p_H-Werte für eine Reihe von Fluorescenzindicatoren u. Angabe ihrer bes. Vorzüge gegenüber den gebräuchlichen Farbindicatoren. (Documentat. sci. **6**. 114—16. April 1937.) WEIBKE.

Maurice Déribéré, *Die Fluorescenzindicatoren — ihre Anwendung — die Bedeutung von r_H in der Fluorescenz.* Überblick über die gebräuchlichen Fluorescenzindicatoren, die Arbeitstechnik u. die Anwendungsmöglichkeiten. (Rev. gén. Teinture, Impress., Blanchiment, Apprêt **15**. 349—55. Juni 1937.) WEIBKE.

D. Ch. Awdalian, *Ein automatisches Calorimeter von dauernder Wirksamkeit.* Vf. beschreibt ein Calorimeter, bes. für langsam verlaufende Rkk., bei dem die Ausschläge eines Spiegelgalvanometers auf photograph. Wege registriert werden; die Beziehung zwischen der Höhe der Hg-Säule in der dem Calorimeter angeschlossenen Capillaren bzw. der Widerstandsänderung des in der Capillaren verlaufenden Pt-Drahtes u. der Wärmeentw. im Calorimeter wird mit Hilfe einer Rk. von bekannter Wärmetönung, z. B. der Neutralisation von HCl mit NaOH ermittelt. Die adiabat. Ausdehnung wird durch Widerstandsregulierung automat. gestaltet. (Chem. J. Ser. B. J. angew. Chem. [russ.: Chimitscheski Shurnal. Sser. B. Shurnal prikladnoi Chimii] **10**. 215—20. 1937. Leningrad, Zementinst.) R. K. MÜLLER.

a) Elemente und anorganische Verbindungen.

A. S. Komarowski und **N. S. Poluektow**, *Über eine Farbreaktion auf Molybdän mit α,α'-Dipyridyl.* Eine schwachsaure oder neutrale Molybdatlsg. liefert mit α,α'-Dipyridyl u. dann mit $SnCl_2$ versetzt, eine tief rotviolette Färbung, die zum Nachw. von Mo dienen kann. Die Rk. wird auf das Auftreten eines niedrigeren Mo-Oxyds zurückgeführt. Man gibt im Porzellanschälchen zu der Probelsg. 2 Tropfen Dipyridyl u. dann 1 Tropfen $SnCl_2$; rotviolette Färbung oder rotvioletter Nd. in Ggw. von Mo. Erfassungsgrenze 0,4 γ Mo, Grenzkonz. 1 : 100 000. Wolframat stört infolge Bldg. des Wolframblaus; das Wolframat kann durch Weinsäure in eine Komplexverb. übergeführt werden, die mit $SnCl_2$ nicht reagiert. Beim Versetzen 1 Tropfens einer solchen Lsg. mit 1 Tropfen 2-n. Weinsäure, 5—6 Tropfen 3%ig. alkoh. Dipyridyllsg. u. 1 Tropfen $SnCl_2$ sind noch 0,8 γ Mo in Ggw. der 550-fachen Menge Wo nachweisbar. (Mikrochim. Acta **1**. 264—65. Chem. J. Ser. B. J. angew. Chem. [russ.: Chimitscheski Shurnal. Sser. B. Shurnal prikladnoi Chimii] **10**. 565—66. 1937.) SCHÖNFELD.

b) Organische Verbindungen.

M. Ilmenew, *Bestimmung von Wasser in höheren Alkoholen.* (*Verbesserte Methode der Wasserbestimmung mittels Pottasche.*) Nach der Formel $x + (v - x)\,d_1 = v\,d$ $x = v\,(d - d_1)/(1 - d_1)$, worin x = ccm W., v = ccm Alkohol + W., d_1 = D.^{15} der entwässerten Probe, d = D.^{15} der wasserhaltigen Probe, wird der W.-Geh. ermittelt. Man läßt die Alkoholfraktion 30 Min. mit K_2CO_3 stehen u. bestimmt die D. pyknometrisch. (Caoutchouc and Rubber [russ.: Kautschuk i Resina] **1937**. Nr. 6. 51—52. 6. Juni.) SCHÖNFELD.

H. Ter Meulen und **H. J. Ravenswaay**, *Über die Bestimmung von Stickstoff durch Hydrierung in Betain, Pyramidon und Sulfanilsäure.* Die von H. GAUDUCHON-TRUCHOT [Contribution à l'étude de la méthode de KJELDAHL (Paris 1936)] erhaltenen Fehlresultate bei der Analyse dieser Verbb. sind teils auf unreine Substanzen, teils auf Nichtberücksichtigung neuerer Verbesserungen des Verf. (vgl. C. **1934**. I. 3890. **1936**. II. 142) zurückzuführen. (Recueil Trav. chim. Pays-Bas **56**. 1022—23. 15/10. 1937.) OSTERTAG.

L. Earle Arnow, *Die colorimetrische Bestimmung der Komponenten einer 3,4-Dioxyphenylalanin-Tyrosinmischung. 3,4-Dioxyphenylalanin* (I) gibt in saurer Lsg. mit einer Nitrit-Molybdatmischung eine Gelbfärbung, die auf Zusatz von überschüssigem Alkali nach Rot umschlägt; durch colorimetr. Vgl. mit einer Standardlsg. von I bzw. von *Brenzcatechin* unter Benutzung eines WRATTEN-Filters Nr. 61 läßt sich I neben *Tyrosin* (II) bestimmen. Die quantitative Best. von II neben I beruht auf einer Modifikation der MILLONschen Reaktion. Einzelheiten im Original. (J. biol. Chemistry **118**. 531—37. April 1937. Minneapolis, Univ. of Minnesota.) BERSIN.

P. Don Zimmet und **J. P. Perrenoud**, *Der Unterschied zwischen der Nitroprussiatreaktion mit reduziertem Glutathion, Cystein, Aceton und Kreatinin; die Rolle des* p_H. Es wurde die Empfindlichkeit der Nitroprussiatrk. von red. Glutathion, Cystein, Aceton u. Kreatinin bei verschied. p_H untersucht. Bei richtig gewähltem p_H können Aceton u. Glutathion mit Nitroprussiat zugleich nebeneinander bestimmt werden. Es gelang ferner, ein Verf. auszuarbeiten, wonach es einzig durch Veränderung der Alkalität möglich ist, mittels der Nitroprussiatrk. red. Glutathion, Cystein, Kreatinin u. Aceton nebeneinander zu bestimmen, indem nacheinander auf p_H = 9,5, 12, 13 u. 14 eingestellt wird. (Bull. Soc. Chim. biol. **18**. 1704—09. 1936. Genf, Univ., Physiol. u. physiol.-chem. Inst.) HEYNS.

H. J. Vlezenbeek, *Eine neue Reaktion auf die p-Aminophenolfunktion und eine neue empfindliche Reaktion auf Dulcin neben Saccharin.* Beim Erhitzen von Verbb., die die p-Aminophenolgruppe enthalten, mit konz. H_2SO_4, Verdünnen mit W., Versetzen mit Alkali u. Oxydation mit J in Ggw. von *Resorcin* entsteht eine dunkelviolette Färbung, die, wie Vgl.-Verss. zeigten, spezif. für die p-Aminophenolgruppe ist. Ein Gemisch von Phenacetin neben Aspirin, Coffein, Pyramidon, Kodein-HCl u. Saccharin lieferte die Färbung, dagegen nicht Anilin, Acetanilid, p-Nitranilin, Phenol, Hydrochinon, p-Nitrophenol, p-Phenylendiamin, p-Toluidin, Arsacetin u. andere. — Mit Hilfe dieser Rk. läßt sich noch 1% Dulcin neben Saccharin auf folgendem Wege nachweisen: 100 mg Süßstoffmischung wurden mit 100 mg Resorcin u. 1 ccm H_2SO_4 in einem 8 cm langen u. 9 mm dicken Reagensrohr 1,5—2 Min. auf 180° erhitzt (Thermometer in der Fl.) u. dann direkt in 5 ccm W. ausgegossen u. abgekühlt. Nun wurde

unter Kühlung mit NaOH alkal. gemacht. Die im durchfallenden Licht orangerote Fl. fluoresciert stark grün (von Saccharin). Nach Zufügung von Jodtinktur oder $CuSO_4$-Lsg. wurde die Fl. dann aber bei durchfallendem Licht rotviolett unter grüner Fluorescenz; die violette Farbe war nach Verdünnen mit 100 ccm W. im durchfallenden Licht noch deutlich zu sehen. — Zusammenstellung einer Anzahl Formeln von p-Aminophenolderivaten. (Pharmac. Weekbl. **74**. 127—34. 6/2. 1937.) GROSZFELD.

N. Schoorl, *Die Reaktion von Vlezenbeek auf p-Aminophenolderivate.* Hinweis auf die genannte Rk. (vgl. vorst. Ref.). Die Rk. ist bes. zum Nachw. von Phenacetin u. Dulcin wichtig 1. als Erweiterung der Rk. von EKKERT (1928), weil dadurch Dulcin u. Saccharin nebeneinander nachgewiesen werden können, 2. als selbständige Reaktion. Die beiden entstehenden Farbstoffe sind *Resorufin* u. *Resazurin*, deren Bldg.-Möglichkeit erörtert wird. (Pharmac. Weekbl. **74**. 210—12. 20/2. 1937. Utrecht, Univ., Pharm. Labor.) GROSZFELD.

H. J. Vlezenbeek, *Eine neue Reaktion auf die p-Aminophenolderivate und eine neue empfindliche Reaktion auf das Dulcin neben dem Saccharin.* Gekürzte Wiedergabe der vorst. referierten Arbeiten. (Pharmaz. Zentralhalle Deutschland **78**. 265—67. 6/5. 1937. Steenwijk, Niederlande.) PANGRITZ.

H. Angewandte Chemie.

I. Allgemeine chemische Technologie.

—, *Neuzeitliche Regler im chemischen Betrieb.* Beschreibung einiger elektr. Reglertypen, wie sie in der chem. Industrie u. für Kesselanlagen Verwendung finden. Außer sogenannten Kompensations- u. Programmreglern werden Brückenregler erwähnt, die sich bes. für die Kesselregelung einschließlich der Speisewasserzufuhr eignen. Für die Steuerung von Ventilen oder dgl. haben sich Regler mit elektromotor. Antrieb bewährt. (Apparatebau **49**. 223—25. 8/10. 1937.) DREWS.

B. G. Wilkes, *Lösungsmittel für jeden Zweck.* Überblick über die Eigg. der verschied. organ. Lösungsmittel. (Amer. Ink Maker **15**. Nr. 9. 49—57. 61. Sept. 1937.) SCHEIFELE.

Werner Liehr, *Über das Wachstum von Mikroorganismen auf Kältedämmstoffen.* Bei Verwendung sowohl von expandiertem Kork als auch von veredeltem Torf ist es unter allen Umständen zu empfehlen, in den Dämmschichten der Kühlräume die Bedingungen der feuchten Kammer zu vermeiden, da sonst bei allen organ. Dämmstoffen Schimmel oder gar Fäulnis auftritt. (Trockenois **6**. Nr. 8. 5—6. Aug. 1937.) R. K. MÜLLER.

Francis Chilson, *Trockner und Trocknen.* Kurze Übersicht über App. u. Verfahren. (Drug Cosmetic Ind. **41**. 204—05. Aug. 1937.) PETSCH.

Société anonyme Salviam, Frankreich, *Herstellung wässeriger Emulsionen und Suspensionen organischer Stoffe.* Als Emulgator wird hierzu ein Gemisch aus *Seife, Alkalicaseinat* u. organ. Stoffen, die alkoh. oder phenol. OH-Gruppen oder Ketogruppen besitzen, z. B. aus Rohpetroleum erhältliche *Leicht-, Mittel-* u. *Schweröle, Steinkohlen-, Braunkohlen-, Schiefer-, Holzteere, tier.* u. *pflanzliche Öle* u. *Fette*, verwendet. Zur Herst. der Emulsionen mischt man zunächst den Emulgator mit dem zu emulgierenden fl. oder geschmolzenen organ. Stoff (*Mineralöle, tier.* u. *pflanzliche Fette, KW-stoffe, Teere, Bitumen, Kolophonium*) in Abwesenheit oder in Ggw. einer geringen Menge W., worauf nach erfolgter Mischung die restliche Menge W. zugegeben wird. Die nach diesem Verf. hergestellten Emulsionen können für *Straßenbeläge*, als *Desinfektions-* u. *Reinigungsmittel* u. als *Netzmittel* Verwendung finden. (**F. P. 817 086** vom 30/4. 1936, ausg. 25/8. 1937.) SCHWECHTEN.

E. I. du Pont de Nemours & Co., Wilmington, übert. von: **Winfield Walter Heckert**, Ardentown, Del., V. St. A., *Herstellung von Dispersionen fester aromatischer Verbindungen.* Die organ. Verb. wird geschmolzen u. in W. emulgiert, das als Emulgator ein *Türkischrotöl, verseiften Schellack* oder *peptisiertes Casein* enthält. Hierauf wird gekühlt, um die disperse Phase zu verfestigen. Durch Zugabe eines Elektrolyten [*Schwefel-, Phosphor-, Salz-, Essigsäure* (I)] wird die Emulsion ausgeflockt, der Elektrolyt ausgewaschen u. schließlich durch Zugabe von Alkali u./oder einem Dispergierungsmittel wieder dispergiert. 42,7 (g) Casein werden mittels 4,27 ccm Triäthanolamin

in 400 ccm heißem W. dispergiert. Nun gibt man 10,7 Isopropylnaphthalinsulfonat, 1143 Rohrzucker u. schließlich so viel W. hinzu, daß das Gesamtgewicht 1600 beträgt. 600 dieser Lsg. werden auf 105° erhitzt. 200 geschmolzenes Reten werden langsam zugegeben, worauf in einer Mischvorr. gerührt wird. Man rührt bei 105° so lange, bis die Teilchen durchschnittlich einen Durchmesser von weniger als 1 Mikron besitzen. Die Emulsion wird nun gekühlt u. in W. dispergiert. Man flockt durch Zugabe von I aus, filtriert u. wäscht aus. Schließlich wird durch Zugabe von wenig NaOH u. Nekal wieder dispergiert. Geeignete organ. Verbb., die nach diesem Verf. dispergiert werden können, sind z. B. feste, aromat. KW-stoffe, halogenierte aromat. KW-stoffe, wie Hexachlorbenzol, Sulfone, Ketone, tert. Amine, wie Triphenylamin. (**A. P. 2 089 606** vom 11/10. 1934, ausg. 10/8. 1937.) SCHWECHTEN.

Blaw-Knox Co., Blawnox, übert. von: **Morton I. Dorfan**, Pittsburgh, Pa., V. St. A., *Gasreinigung.* Das Verf. zur Behandlung von Gasen mit Fll. (vgl. A. P. 2 055 336; C. **1937**. I. 2645), bei der die Fl. in einem senkrecht stehenden zylindr. Rohr durch das Gas hochgerissen u. dabei fein zerstäubt wird, wird für das Reinigen u. Befeuchten von Gasen u. Luft angewandt, wobei die Gase vorher einer Trockenreinigung unterworfen werden. (**A. P. 2 087 219** vom 12/7. 1935, ausg. 13/7. 1937.) E. WOLFF.

Carbo-Norit-Union Verwaltungs-Gesellschaft m. b. H., Frankfurt a. M., Deutschland, *Gasreinigung.* Gase, die polymerisierende Stoffe enthalten, werden mit künstlich geformter Aktivkohle behandelt, die (bezogen auf die trockene aschefreie Kohlesubstanz) ein Schüttgewicht von nicht über 0,36 besitzt. Der Aschegeh. der Aktivkohle soll dabei unter 2% u. vorteilhaft nicht über 0,5% betragen. (**E. P. 465 320** vom 23/5. 1936, ausg. 3/6. 1937. D. Prior. 27/6. 1935.) E. WOLFF.

Kurt A. Gerson, London, England, *Behandlung von Luft, Gasen oder Dämpfen*, dad. gek., daß der Feuchtigkeits- u. gegebenenfalls Wärmegeh. durch Durchführung der gasförmigen Stoffe durch ein oder mehrere mit Adsorptionsmitteln, wie Bimsstein, Infusorienerde, Silicagel oder akt. Kohle beschickten Zellen beeinflußt werden. Auch können den gasförmigen Stoffen auf diesem Wege, z. B. für Extraktionszwecke Lösungsmittel, für Desinfektionszwecke HCHO oder für Atmungsgeräte Sauerstoff zugesetzt werden. Vorr. u. Zeichnung. (**A. P. 2 075 193** vom 18/8. 1934, ausg. 30/3. 1937.) MÖLLERING.

Edmondo Chierici und **Guido Liberali**, *Kontinuierliches Verfahren der trockenen Destillation.* Das Verf. eignet sich zur Entgasung aller festen Stoffe, wie S- u. As-Erze, Kohlen, Ölschiefer, Se-haltiger Anodenschlamm usw. Die Vorbereitung des Materials besteht in Pulverisierung, Anreicherung unter Befreiung von der Gangart u. einer leichten Pressung u. Vorwärmung zur Entfernung der darin enthaltenen Luft. Darauf erfolgt das Einbringen in dünner Schicht in ein geschlossenes Gefäß u. Erhitzung bis über den Kp. in einer O-freien Atmosphäre unter geringem Überdruck, wobei die M. langsam im Gegenstrom zum inerten Gas fortbewegt wird. Das abdest. Gasgemisch wird durch Abkühlung getrennt u. das inerte Gas im Gegenstrom mit dem entgasten Material wieder vorgewärmt, ehe es von neuem in den Kreislauf eintritt. Als Ausführungsbeispiel für das Verf. wird die Gewinnung von S aus Mineralien, die diesen in elementarer Form enthalten, genauer beschrieben. (**It. P. 346 276** vom 31/10. 1936.) KALIX.

Mercur Müszaki és Vegyipari Részvénytársaság, Budapest, Ungarn, *Isoliermasse aus Daunenfedern*, die durch geringe Mengen Klebmittel, z. B. dazwischengestreute Harzpartikeln wie Kolophonium, u. Erhitzen verbunden sind. Verwendungsgebiete: Schallisolierung von Telephonzellen, Filter für Gas u. Rauch, für Giftgase (wobei akt. Kohle u. dgl. eingelagert werden). (**E. P. 464 529** vom 9/3. 1936, ausg. 20/5. 1937. Ung. Prior. 9/4. 1935.) ALTPETER.

III. Elektrotechnik.

A. S. Kanter, *Übersicht des heutigen Standes der Frage der permanenten Magnete.* Zusammenfassende Darst. mit Literaturangaben. (Mitt. Elektroind. [russ.: Wesstnik Elektropromyschlennosti] **1937**. Nr. 2. 13—17. Febr. Moskau.) R. K. MÜLLER.

Chloride Electrical Storage Co. Ltd., Clifton Junction, England, *Elektrischer Akkumulator* mit einer negativen Elektrode, deren akt. M. aus Zn-Schwamm mit einem geringen Zusatz von Hg besteht. Der Träger der M. besteht aus einem gegen den

Elektrolyten inerten Metall, z. B. einer Fe-Ni-Legierung. Den Elektrolyten bildet Kalilauge, die mit Borsäure so weit gesätt. ist, daß sie einer Metaboratlsg. entspricht. (**E. P. 470 240** vom 5/3. 1937, ausg. 9/9. 1937. D. Prior. 8/6. 1936.) ROEDER.

Chloride Electrical Storage Co. Ltd., Clifton Junction, England, *Verfahren zum Laden von Akkumulatoren.* Es wird eine im Elektrolyten unlösl. *Hilfselektrode*, die negativ in bezug auf die positive Hauptelektrode ist, in die Zelle eingeführt, u. die Potentialdifferenz zwischen dieser Hilfselektrode u. den positiven Elektroden als Maß für den Ladezustand benutzt. Vgl. D. R. P. 630 269; C. **1936**. II. 1772. (**E. P. 468 612** vom 23/12. 1936, ausg. 5/8. 1937. D. Prior. 24/12. 1935.) ROEDER.

M-O Valve Co. Ltd., London, und **Robert Le Rossignol**, Wembley, England, *Entladungsröhre mit außengekühlter Anode*, bei welcher die Anode einen wesentlichen Teil der Außenhülle bildet. Um eine zu starke Erhitzung der innen liegenden Teile der Röhre zu vermeiden, wird das Innere der Anode mit einem Stoff von hohem Wärmestrahlungsabsorptionskoeff. bedeckt, z. B. mit aus einer wss. koll. Lsg. abgesetztem Graphit. (**E. P. 470 212** vom 17/7. 1936 u. 15/4. 1937, ausg. 9/9. 1937.) ROEDER.

Salamon Schaffer, Prag, *Gasgefüllte Entladungsröhre oder Leuchtröhre mit mindestens einer Glühelektrode*, die einen bei niedriger Temp. elektronenemittierenden, vom Trägermetall freien Überzug besitzt, dad. gek., daß 1. der emissionsfähige Teil des Überzuges in erheblicher Weise aus einer deutlich braunen Substanz besteht, die O-Verbb. der Erdalkalimetalle, bes. des Ba, oder Gemische aus diesen Metallen u. ihren O-Verbb. enthält u. auch bei länger andauernden Entladungen in der Röhre keine Gase, bes. keinen O freiwerden läßt, so daß die Emissionswrkg. des Elektrodenüberzuges stabil bleibt; 2. der Überzug durch genügenden O-Entzug aus einer auf die Elektrode aufgetragenen Schicht, die Erdalkalisuperoxyde, bes. BaO_2, enthält, gewonnen wird. — 8 weitere Ansprüche. (**Oe. P. 150 496** vom 27/6. 1930, ausg. 25/8. 1937.) ROEDER.

General Electric Co., New York, übert. von: **Otto Fritze** und **Alfred Rüttenauer**, Berlin, *Leuchtröhre* mit lumineszierender Schicht aus Zn-Silicat auf der Innenwandung. Die Korngröße der Schicht ist von Bedeutung für die Lichtausbeute. Diese ist günstig bei einer Korngröße der Schicht von 50—100 μ. (**A. P. 2 091 277** vom 21/8. 1936, ausg. 31/8. 1937. D. Prior. 7/9. 1935.) ROEDER.

General Electric Co. Ltd., London, und **John Turton Randall**, Wembley, England, *Leuchtröhre mit Lumineszenzstoff* für blaues Licht. Die Füllung der Röhre ist so gewählt, daß sie das Niederdruckspektr. des Hg oder Ne aussendet. Der Lumineszenzstoff (I) besteht ganz oder zum wesentlichen Teil aus Mg-Wolframat von monoklinkrystallin. Form. Herst. des I: MgO u. WO_3 werden zu gleichen Teilen u. mit geringem Zusatz von $Pb(NO_3)_2$ gemahlen, mit W. zu einer Paste angerührt u. 1 Stde. bei 180—200° getrocknet; wieder gemahlen u. 4 Stdn. bei 1000° geglüht. (**E. P. 469 732** vom 27/1. u. 6/10. 1936, ausg. 26/8. 1937.) ROEDER.

N. V. Philips' Gloeilampenfabrieken, Eindhoven, *Leuchtröhre mit Cd-Dampffüllung.* Das Glas ist mit einer Alkalimetall-, Erdalkalimetall- oder Al-Oxydschicht bedeckt. (**Belg. P. 416 850** vom 4/8. 1936, Auszug veröff. 7/1. 1937. D. Prior. 6/8. 1935.) ROEDER.

M-O Valve Co., Ltd., London, *Einbringen von wenig flüchtigen, stark elektropositiven Metallen in geschlossene Gefäße.* Entspricht in allem Wesentlichen dem F. P. 788 050; C. **1936**. I. 1072. Es ist noch angegeben, daß das stabile Zwischenprod. vor dem Einbringen in das Gefäß mit 5% Al vermengt werden kann, u. davon zusammenhängende Kügelchen geformt werden können. (**Holl. P. 41 536** vom 4/4. 1935, ausg. 15/9. 1937. E. Priorr. 12/4. 1934 u. 18/1. 1935.) ROEDER.

Allgemeine Elektrizitäts-Gesellschaft, Berlin (Erfinder: **Fritz Pfleumer**, Dresden), *Magnetogrammträger*, bestehend aus einer Schicht permanentmagnetisierbaren Pulvers, welches mittels Bindemittels auf einen nichtmagnetisierbaren Träger aufgebracht ist, dad. gek., daß bei möglichst dichter Füllung des Bindemittels mit magnetisierbaren Pulverteilchen diese eine wesentlich geringere magnet. Leitfähigkeit haben als metall. Eisen- oder Stahlpulverteilchen. Vorzugsweise wird ein aus einer Fe-Verb. [z. B. $Fe_3(OH)_8$] bestehendes oder durch Fällung mit metall. Fe-Kern hergestelltes Pulver verwendet. Die Pulverteilchen, z. B. aus Fe oder Stahl, können mit einer magnet. wesentlich weniger als Fe leitenden Hülle umgeben werden. — Lautschriftträger ohne störende Geräusche bei hoher Sprechkopfleistung. (**D. R. P. 649 408** Kl. 42g vom 9/9. 1933, ausg. 23/8. 1937.) HABBEL.

IV. Wasser. Abwasser.

Ernesto Albán Mestanza, *Die Radioaktivität der Mineralwässer von Ekuador.* (An. Univ. centr. Ecuador **58**. 519—52. 1937.) OESTERLIN.

R. E. Hall, *Grundlagen systematischer Speisewasserpflege.* Überblick über Vorreinigung u. Kesselwasserkontrolle hinsichtlich Phosphat-, Alkalien-, Sulfitüberschuß usw. (Blast Furnace Steel Plant **24**. 1082—85. **25**. 211—13. 1937. Pittsburgh, Pa.) MANZ.

E. F. Eldridge und **N. G. Damoose**, *Abwasserflockung in Grand Rapids.* Beste Wrkg. wurde mit 25 g $FeCl_3$ je cbm bei $^1/_2$-std. Mischen, $1^1/_2$—2 Stdn. Klärzeit u. Nachschaltung eines Sandfilters erzielt. (Michigan State Coll. Agric. appl. Sci., Engng. Exp. Stat. Bull. Nr. **67**. 48—54. 1936.) MANZ.

L. F. Oeming, *Gewerbliche Abwässer und ihre Einwirkung auf städtische Abwasserreinigungsanlagen.* Inhaltlich ident. mit der C. **1937**. II. 2232 referierten Arbeit. (Michigan State Coll. Agric. appl. Sci., Engng. Exp. Stat. Bull. Nr. **74**. 20—27. Mai 1937.) MANZ.

Edward W. Moore, *Gas aus Abwasserschlamm.* Faulgasanfall u. Wärmebedarf für Faulraumbeheizung. (Amer. City **52**. Nr. 8. 73—75. Aug. 1937. Harvard Graduate School of Engineering.) MANZ.

W. C. Schroeder, **A. A. Berk** und **Everett P. Partridge**, *Die Verwendung von Löslichkeitsdaten zur Berechnung der Abscheidung von Natriumsulfat oder dessen Komplexsalzen in Kesselwässern.* Erläuterung von Kurvenblättern zur einfachen Ermittlung des Na_2SO_4 : NaOH-Verhältnisses im Kesselwasser unter Abscheidung einer festen Phase als Schutz vor kaust. Sprödigkeit vor Erreichung einer bestimmten NaOH-Konz.; die Benutzung der Kurvenblätter setzt die genauere Ermittlung der NaOH-Konz. voraus, bei der ein Angriff des Fe eintritt. (Proc. Amer. Soc. Test. Mater. **36**. Part. II. 755—68. 1936. U. S. Bureau of Mines.) MANZ.

Dorr Co., Inc., New York, übert. von: **Anthony J. Fischer**, Jackson Heights, und **Nels B. Lund**, Seaford, N. Y., V. St. A., *Biologische Aufarbeitung von Abwasserschlamm,* wobei die Bakterieneinw. u. somit auch die CH_4-Gasentw. beschleunigt wird. Die dabei gebildeten Brenngase werden in einem Sammelbehälter aufgefangen. Der frische Abwasserschlamm wird mit Kulturen von anaeroben Bakterien geimpft. Die Aufarbeitung des Schlammes geschieht in mehreren Behältern, wobei zuerst gerührt u. später absitzen gelassen wird. — Zeichnung. (**A. P. 2 090 194** vom 28/1. 1935, ausg. 17/8. 1937. **A. P. 2 091 631** vom 31/5. 1934, ausg. 31/8. 1937.) M. F. MÜLLER.

Charles H. Shook, Dayton, O., V. St. A., *Reinigung von Stickstoffverbindungen enthaltendem Abwasser* durch Filtrieren unter gleichzeitiger Zuführung von Luft als Oxydationsmittel in das Innere des Filtermaterials. Dabei wird so gearbeitet, daß die Nitrifikationsbakterien, die die biol. Oxydation ausführen, unter alkal. Bedingungen einwirken. — Zeichnung. (**A. P. 2 090 405** vom 1/11. 1935, ausg. 17/8. 1937.) M. F. MÜ.

V. Anorganische Industrie.

Albert G. Wolf, *Die Schwefelindustrie der Golfküste.* Die S-Industrie in Texas u. Louisiana beruht auf dem S-Abbau nach dem FRASCH-Verfahren. Vf. beschreibt die techn. Ausführung u. bespricht die Verwendungsmöglichkeiten für S u. die weltwirtschaftliche Verteilung des S. (Mines Mag. **27**. Nr. 8. 10—13. 22. Aug. 1937. Houston, Tex., Texas Gulf Sulphur Co.) R. K. MÜLLER.

G. Osame, *Untersuchung über die Füllmaterialien für Schwefelsäuretürme.* I. Als Grundlage weiterer Verss. über die Wrkg. von Raschigringen, Spiralringen u. bes. quadrat. gestalteten Ringen wurden laboratoriumsmäßige Unterss. über die Absorption von CO_2 durch strömendes W. in Glasröhren angestellt. Angabe einiger bei dieser Unters. abgeleiteter Formeln über Beziehungen zwischen der Geschwindigkeit des W. u. seiner Gasaufnahmefähigkeit, wobei das W. als wirbelnder u. dünner Film an den Wandungen der Röhre entlang strömt. (J. Soc. chem. Ind., Japan [Suppl.] **40**. 301 bis 302. Aug. 1937. [Nach engl. Ausz. ref.]) DREWS.

—, *Chemischer Stickstoff.* Übersicht über die in techn. Maßstab durchgeführten Stickstoffbindungsverff. (bes. Düngemittel einschließlich Kalkstickstoff) in den einzelnen Staaten der Welt, die Standorte der Fabriken, Organisation, Leistungsfähigkeit

u. tatsächliche Erzeugung; Beschreibung der Anlagen u. verwendeten Verff., Preisbldg., Ein- u. Ausfuhr usw. (U. S. Tariff Comm. Rep. Ser. II. Nr. **114**. 1—300. 1937.) Drews.

Pietrusky, *Helium.* Berichtigung zum C. **1937**. II. 2577 referierten Aufsatz. (Chemiker-Ztg. **61**. 818. 13/10. 1937.) Drews.

G. Hedrich, *Neue Phosphate.* Herst. u. Verwendung verschied. Phosphate, auch Poly- u. Thiophosphate. Angaben über W.-Behandlung mit Phosphaten zwecks Enthärtung. (Chemiker-Ztg. **61**. 793—95. 6/10. 1937.) Drews.

Foster Fraas und **Oliver C. Ralston**, *Die Verdampfung des Lithiums als Chlorid aus Spodumen.* Es wird untersucht, ob u. wie Spodumen, ein Li-Al-Silicat (durchschnittliche Zus.: 6,78% Li_2O, 0,69% K_2O, 0,46% Na_2O, 62,91% SiO_2, 28,42% Al_2O_3, 0,53% Fe_2O_3, 0,13% MgO u. 0,11% CaO) zur techn. Gewinnung von Li oder Li-Salzen verwertbar ist. Auf Grund einer großen Anzahl von Verss. kommen Vff. zu der Ansicht, daß eine techn. Verwertbarkeit des Spodumens zur Li-Gewinnung nur dann aussichtsreich ist, wenn das Li, nach Umwandlung ins Chlorid, durch Verdampfung von den restlichen Substanzen getrennt wird. Prozeß der LiCl-Gewinnung: Ein an einem Ende sich kon. verjüngender Rotationsofen (2,56 Umdrehungen /Min.) mit Gasfeuerung, der auf 1000° vorerhitzt worden ist, wird bei gelöschter Flamme mit einem zu Kugeln gepreßten Gemisch aus 124 bzw. 180 Teilen feingepulvertem Spodumen u. so viel gepulvertem $CaCO_3$ (97%) u. wasserfreiem $CaCl_2$, daß die als $CaCO_3$ berechnete Gesamtmenge an Ca das 1,9- bzw. 3,3-fache der Spodumenmenge beträgt ($CaCl_2$ zur Bldg. von LiCl, CaO zur Bldg. von 3 $CaO \cdot SiO_2$ u. 3 $CaO \cdot Al_2O_3$) beschickt u. dann 1 Stde. bei 1000—1200° erhitzt, bis das Li als LiCl aus dem Ofen verdampft ist (die Hauptmenge des LiCl sublimiert meist in den ersten 40 Min. über). — Da LiCl von geringerem techn. Interesse ist als Li_2CO_3, schlagen Vff. vor, das LiCl in W. zu bringen u. aus der konz. Lsg. mit Hilfe von NH_3 u. CO_2 das Li als Li_2CO_3 zu fällen. Zur Verbilligung der Produktionskosten wird das Filtrat der Li_2CO_3-Fällung wieder aufgearbeitet, indem durch Behandeln mit $Ca(OH)_2$ NH_3 zurückgewonnen wird. Auch das $CaCl_2$ geht wieder in den Produktionsprozeß zurück. — Eine Schwierigkeit der LiCl-Verdampfung ist aber die außerordentlich schwierige Niederschlagbarkeit des LiCl-Rauches. Am besten ist noch, ihn mit Hilfe eines Cottrell-Präcipitators zwischen feuchten Elektroden elektr. niederzuschlagen. (U. S. Dep. Interior. Bur. Mines Rep. Invest. **3344**. 1—11. Mai 1937.) Erna Hoffmann.

H. C. Pincas, *Die Gewinnung von reinem Calciumcarbid.* (Vgl. C. **1937**. II. 2577.) Das bisher techn. hergestellte Calciumcarbid ist höchstens 80%ig. Vf. bespricht die Bedingungen (bes. die Temp.), von denen der Reinheitsgrad abhängig ist. Mit zunehmender Temp. wird er größer, da sich dann die Verb. $CaO \cdot CaC_2$ nicht bilden kann. Bei gewöhnlichem Druck sollte bei 2300° reines CaC_2 entstehen, was prakt. aber nicht der Fall ist. Ein 94%ig. wird durch Wiedererhitzen des zunächst rohen Carbids auf 2000° erhalten, wenn die bei dieser Temp. noch nicht geschmolzenen Anteile mechan. entfernt werden. Ausgehend von reinen Ausgangsmaterialien kann im Vakuum bei 1750° ein 98%ig. Carbid hergestellt werden. Das beste Prod. wird aus 2 Teilen reinem Ca-Cyanamid mit 0,25 Teilen reiner Kohle im Hochvakuum erhalten, wenn die Mischung zunächst auf 1130 u. dann auf 1250—1300° erhitzt wird. Das entstehende Carbid ist weiß u. enthält 99% CaC_2. Im gewöhnlichen Carbid sind nach Röntgenaufnahmen die in dünner Schicht rote α- u. die gelbe β-Modifikation enthalten; das nach der 3. Meth. erhaltene Prod. hat eine andere, die γ-Struktur. Die D. der β-Form ist um 2,5% kleiner als die der α-Form. Die weiterräumige β-Form reagiert entsprechend mit N_2 leichter als die α-Form. Durch Zugabe von N_2 oder einer N-haltigen Verb., wie $CaCN_2$, kann die α- in die β-Form umgewandelt werden. Bei vollkommener Abwesenheit von Stickstoff entsteht nur die γ-Form. Bei Zugabe von S oder S-Verbb. können die γ- u. β-Form in die α-Form umgewandelt werden. Auch bei Überschuß von Ca-Metall entsteht die α-Form leichter. Die γ-Form stellt daher das reine, weiße CaC_2 dar. Ähnlich reines Carbid in der α- u. β-Form ließ sich bisher nicht herstellen. Da hochgradig reines Ca-Cyanamid aus $CaCO_3$ u. NH_3 leicht herstellbar ist, läßt sich heute sehr reines Carbid aus Cyanamid herstellen, das früher umgekehrt aus Carbid gewonnen wurde. Außerdem ist der genannte Weg zur Herst. von hochgradig reinem CaC_2 billiger als die Herst. nach älteren Verfahren. (Chem. Age **37**. 169—70. 28/8. 1937.) Thilo.

—, *Kali aus Alunit*, Ein amerikan. Verf. der Gewinnung von K_2O u. Al_2O_3 aus Alunit mittels Cl_2 wird beschrieben u. die Möglichkeit seiner Anwendung auf Alunit aus austral. Vork. erörtert. (Chem. Engng. Min. Rev. **29**. 194—95. 8/2. 1937.) R. K. Mü.

V. Charrin, *Bentonit.* Bericht über die amerikan. Bentonittone, ihre Zus., Eigg. u. Verwendung, bes. in der keram. Industrie u. der der Isolierstoffe. (Rev. Matér. Construct. Trav. publ. **1937.** 129 B—130 B. Sept.) PLATZMANN.

Franz Fattinger, *Die Radium- und Mesothoriumindustrie.* Überblick über die Entw. seit der Entdeckung des Ra, die in Frage kommenden Ausgangsstoffe u. den derzeitigen Stand. (Österr. Chemiker-Ztg. **40.** 11—15. 5/1. 1937. Treibach.) R. K. MÜ.

Albert Fritz Meyerhofer und **Ernst Albert Meyerhofer**, Zürich, Schweiz, *Elektrische Gasreinigung.* Als Baustoff für die Innenseite der Kammerwände von Elektrofiltern für die *Entstaubung von Röstgasen der Schwefelsäureindustrie* wird ein Material hoher Wärmeleitfähigkeit u. geringer Stärke, z. B. Flußeisen, Stähle, Armcoeisen, Al u. dgl. verwendet, das nach außen hin mit einem guten Wärmeisolator, z. B. Kieselgur, bas. $MgCO_3$, Schlackenwolle, Mineralwolle umgeben ist. (**E. P. 468 019** vom 25/8. 1936, ausg. 22/7. 1937. D. Prior. 21/12. 1935.) E. WOLFF.

VI. Silicatchemie. Baustoffe.

W. Franz, *Untersuchung des Schleifvorgangs an keramisch gebundenen Korundschleifkörpern. Einfluß der Scheibenhärte.* Die allg. Anschauung über die Vorgänge beim Schleifen u. über den Einfl. der Scheibenhärte auf das Verh. der Schleifkörper geht dahin, daß die einzelnen Schleifkörner im Betrieb zunehmend abstumpfen, wodurch der Schnittwiderstand bis zum Ausbrechen des abgestumpften Schleifkorns erhöht wird. Dabei hängt es von der Festigkeit u. Haftfähigkeit der Bindung (Härte der Schleifkörper) ab, bei welchem Grad der Abstumpfung das Ausbrechen stumpfer Körner u. damit das Freilegen neuer scharfer Körner einsetzt. Nach den Verss. hat sich folgendes ergeben: 1. Die durch das Abziehen freigelegte Schicht des Korngefüges keram. gebundener Korundschleifkörper erfährt in ihrem Aufbau während des Schleifens keinerlei Veränderung, 2. Nur die Schneiden u. Spitzen der einzelnen Schleifkörner ändern ihren Schneidzustand. Sie werden über eine gewisse Tiefe abgetragen u. bilden je nach Belastung u. Schleifgeschwindigkeit eine mehr oder weniger rauhe u. splittrige Fläche, die mit zunehmender Schleifdauer eingeebnet wird u. daher abstumpft, 3. Die Bindung (Festigkeit u. Haftfähigkeit u. damit die durch sie bedingte Scheibenhärte) ist am Schleifvorgang unbeteiligt. Ihr Einfl. auf die Schleifeigg. wirkt sich nur unmittelbar durch die bei weichen Scheiben verstärkte Schneiden- u. Splitterbldg. während des Abziehens aus, 4. Diese Schneiden- u. Splitterbldg. hängt außer von der Scheibenhärte bes. von dem Vorschub des Diamanten ab. Die Schleiffähigkeit eines Schleifkörpers nimmt mit steigendem Diamantenvorschub bis zu einer gewissen Größe zu. (Werkstatt u. Betrieb **70.** 180—83. Juli 1937. Braunschweig, Techn. Hochsch.) PLATZMANN.

J. Smelt, *Das Glas für moderne elektrische Lampen und Radioröhren.* Nach einer allgemeineren Betrachtung über das Glas werden die Bedingungen gegeben, denen die Sondergläser für Glühlampenkolben, Radioröhren u. für den Innenaufbau der Lampen genügen müssen. (Glass **14.** 280—84. 293. Juli 1937.) SCHÜTZ.

A. E. Badger, C. W. Parmelee und **A. E. Williams**, *Die Oberflächenspannungen verschiedener geschmolzener Gläser.* Nach der Meth. des maximalen Blasendruckes wurden die Oberflächenspannungen bei 1200 u. 1350° an verschied. Gläsern gemessen. Zu einem Grundglas (1,4 Na_2O : 0,9 CaO : 6 SiO_2) wurden jeweils gleiche mol. Mengen verschied. Oxyde zugesetzt. Li, Si, Ca, Ba, Mn, Ni, Co, Fe, Zn, Al, Mg, Ce, Zr vergrößern u. Ti, Na, B, K, Pb, V verringern die Oberflächenspannung. Die Werte bei 1200° schwanken zwischen 235 dyn/cm für Vanadiumglas u. 320 dyn/cm für Zirkonglas (Grundglas: 304 dyn/cm). Bei 1350° sind die Oberflächenspannungen kaum geringer. (J. Amer. ceram. Soc. **20.** 325—29. Okt. 1937. Urbana, Engineering Univ. of Illinois.) SCHÜTZ.

F. W. Preston, *Über die Festigkeit von Flaschengläsern.* Die Gültigkeit der allg. Fehlertheorie, die eine Normalverteilung des Fehlers voraussetzt, wird auf ihre Gültigkeit bei Festigkeitsunterss. an Glasgegenständen untersucht. Experimente zeigen ihre Ungültigkeit u. die Unmöglichkeit einer Extrapolation aus einer Meßreihe auf die Grenzwerte. Da es keine bessere Theorie gibt, muß das Experiment entscheiden, wieweit sie als Annäherung brauchbar ist. (J. Amer. ceram. Soc. **20.** 329—36. Okt. 1937. Butler, Pa.) SCHÜTZ.

Edwin Berger, *Grundsätzliche Betrachtungen über die Angreifbarkeit von Gläsern.* Vf. gibt die Problemstellung, die Unters.-Methoden u. den bisherigen Stand der Normung.

Aus dem Inhalt: Der Begriff der chem. Widerstandsfähigkeit; die Messung der Mengen des zers. Glases; frische u. gealterte Oberflächen; der Einfl. von Zeit, Temp. u. Konz. auf den chem. Angriff. (Verre Silicates ind. **8**. 185—87. 198—200. 209—14. 5/6. 1937. Jenaer Glaswerk Schott u. Gen.) SCHÜTZ.

Ernst Fischer, *Über die Glasfehler und deren Behebung beim Fourcaultverfahren.* Die wichtigsten Glasfehler wie: Ansatzbldg., krumme Glastafeln, Picker oder verbrannte Tafeln, Entglasung, Wellen u. Streifen, Düsenstreifen, Übergänge, Blasen im Glas, Einläufe, Raster, Haarstreifen, gispiges Glas, eingefrorene Borte, abtrennende Borte werden in ihrer Erscheinungsform, Ursache u. Abhilfe beschrieben. (Sprechsaal Keram., Glas, Email **70**. 482—84. 23/9. 1937. Emmaboda, Schweden.) SCHÜTZ.

—, *Blasen und Steinchen im Glas.* Steinchen u. Gasbläschen im Glase können sowohl durch verspätet gelöste Gemengereste, als auch durch Auflsg. von feuerfestem Material entstehen. (Keram. Rdsch. Kunstkeram. **42**. 481—82. 20/10. 1937.) SCHÜTZ.

Merton W. Jones und **Julian M. Blair**, *Über das Schneiden von Glas.* Der Bruch von Glasplatten wird beeinflußt durch die Zeit zwischen dem Schnitt- u. dem Bruchvorgang. Dem parallel läuft eine Festigkeitsabnahme. Die Dauerbelastbarkeit angeritzter Gläser ist geringer als die Momentanbelastbarkeit. Eine Beziehung zwischen der Bruchlast u. der Belastung des Schneiders wird aufgefunden. Ferner wird ein App. zum einheitlichen Anritzen von Gläsern, sowie eine Meth. zur Unters. der Bruchlast gegeben. (J. appl. Physics **8**. 627—29. Sept. 1937. Boulder, Univ. of Colorado.) SCHÜTZ.

—, *Über die Verzierung von Steingut.* Es wurden unterschieden: Farbige Massen mit durchgefärbten Scherben, Engoben (Beguß), Unterglasurfarben, Aufglasurdekoration, Abziehbilder. Auf dem Gebiet der Kunstkeramik kommen Matt-, Crack-, Lauf-, Glanz- u. Kunstglasuren in Frage. (Keram. Rdsch. Kunstkeram. **45**. 419—20. 435—37. 15/9. 1937.) PLATZMANN.

G. K. Tereschtschenko und **G. W. Schuty**, *Zur Frage der Qualitätssteigerung von Porzellanerzeugnissen.* Durch Entlüften von Porzellanmassen, die keinen Zusatz von plast. Tonen enthalten, in einer Vakuumpresse läßt sich die Plastizität der M. u. die D. u. die Festigkeit der gebrannten Erzeugnisse steigern. Entlüftete Massen können auch ohne vorhergehendes Sumpfen verarbeitet werden. (Keramik u. Glas [russ.: Keramika i Steklo] **13**. Nr. 6. 27—33. Juni 1937. Keram. Inst.) KALSING.

A. Laubenheimer und **R. Wagner**, *Untersuchungen über die Ersetzbarkeit ausländischer Kaoline durch deutsche.* Durch sorgfältigere Aufbereitungsmethoden lassen sich die durch die Korngrößen bedingte Glätte u. der Anteil an kratzenden Bestandteilen verbessern. Eine Steigerung der Weiße läßt sich aber nicht herbeiführen, weshalb für Papiere von hohem Weißgeh. zunächst noch ausländ. Kaoline benötigt werden. Unter Verzicht auf übersteigerte Ansprüche an die Weiße lassen sich aber auch deutsche Kaoline in größerem Umfange als bisher verwenden. (Keram. Rdsch. Kunstkeram. **45**. 382—84. 25/8. 1937. Köthen, Dtsch. Forschungsinst. f. Steine u. Erden.) PLATZMANN.

—, *Über das Totbrennen des Stückkalkes in Ziegelfabrikaten.* Zur Unschädlichmachung des Kalks in Tonen, also zur Vermeidung des nachträglichen Ablöschens des gebrannten Kalks bei Feuchtigkeitszutritt, kann der Kalk totgebrannt werden, wobei eine Überführung in Kalksilicate eintritt. Eine Brenntemp. von 1100° ist fast immer ausreichend, um dieses Ergebnis zu erzielen. (Ziegelwelt **68**. 233—34. 14/10. 1937.) PLATZMANN.

Seiji Kondo und **Hiroshi Yoshida**, *Über die beim Totbrennen von Magnesia stattfindende Schwindung.* Ein südmandschur. Magnesit wurde auf 600, 1100, 1500 u. 1800° erhitzt, worauf die verschied. Röntgenogramme miteinander verglichen wurden. Außerdem wurde der Einfl. verschied. Flußmittel auf die Feuerschwindung reiner Magnesia u. auf das Verh. beim Totbrennen untersucht, indem vergleichend u. kontinuierlich die Längenänderung trockengepreßter Probekörper nach dem Erhitzen auf 1800° gemessen wurden u. weiter das Maß der Schwindungsänderung mit steigender Temp. ermittelt wurde. Folgende Vers.-Ergebnisse wurden erhalten: 1. Die Dissoziation des Magnesits begann bei 400° u. war bei 620° so gut wie vollendet. Die Röntgenogramme glichen sich bei den 4 Tempp. sehr weitgehend. Es entsteht also bei der Dissoziation von Magnesit Periklas; 2. Das Schwindmaß der reinen Magnesia nahm bei etwa 1290° plötzlich zu u. erreichte den Höchststand bei 1385°; bei 1670° wurde ein angenähert konstanter Wert erreicht; 3. SiO_2, Al_2O_3, Fe_2O_3, Cr_2O_3 u. Mn_2O_3 steigerten die Schwindung der Magnesia, obwohl der Einfl. nicht so groß war wie bei

natürlichem Magnesit. Bei Al_2O_3 u. Cr_2O_3 traten Sekundärschwindungen ein, da für Al_2O_3 bei 1470° u. für Cr_2O_3 bei 1450° erneute Schwindung einsetzte. Die anderen Flußmittel wirkten ähnlich, aber nicht derart intensiv. Die Einw. von FeS_2 u. $PbSO_4$ war nicht so ausgeprägt wie erwartet; 4. Probekörper mit 2% NaCl-Zusatz begannen bei 600° zu schwinden; bei etwas über 1000° war diese Primärschwindung abgeschlossen. NaCl-Zusatz scheint also die Schwindung bei verhältnismäßig niedrigen Tempp. zu begünstigen; 5. Der Einfl. von gefälltem CaF_2 war sehr bemerkenswert. Bei CaF_2-Zusatz nahm das Schwindmaß ab 900° plötzlich zu u. erreichte seinen Höchstwert bei 1140°, worauf Rückgang bis 0 bei 1540° eintrat. Die Temp. für das Höchstmaß der Schwindung war also um etwa 150° herabgesetzt. BaF_2-Zusatz wirkte ähnlich, wenn auch nicht so stark, ein. (Dainippon Yogyo Kyokwai Zasshi [J. Japan. ceram. Ass.] **45**. 707—16. Okt. 1937. Tokio, Univ. of Engng., Dept. of ceram. Engng. [Nach engl. Ausz. ref.]) PLATZMANN.

J. H. Chesters und **L. Lee**, *Kornabstufung grobkörniger feuerfester Zuschläge.* Dichtgelagerte Zuschläge mit bis zu 50% zwischen 1,27 u. 0,63 cm u. mit niedriger Hohlräumigkeit (19,5%) sind durch Kontrolle der Kornabstufung leicht erhältlich. Die dichteste Mischung besaß folgende Kornzus.: 0,63—1,27 cm 50%, zwischen 7- u. 25-Maschensieb 20%, Durchgang durch das 25-Maschensieb (Öffnungen per Quadratzoll) 30%. Die dichteste Mischung zeigte eine ausgeprägte Neigung zur Entmischung, weshalb ihre Anwendung im Betrieb begrenzt erscheint. Es hat sich ergeben, daß die Grobanteile sich ähnlich wie weniger grobkörnige Mischungen verdichten lassen, sofern die relativen Korngrößenverhältnisse geeignet aufeinander abgestimmt werden. (Trans. ceram. Soc. **36**. 377—83. Sept. 1937. Stocksbridge b. Sheffield, United Steel Cos. Ltd., Central Res. Dept.) PLATZMANN.

—, *Die hochfeuerfesten Mineralien Frankreichs.* Es werden die französ. Vorkk. an Bauxit, Sillimanit, Zirkon, Chromit, Magnesit, Graphit usw. beschrieben. (Rev. Matér. Construct. Trav. publ. **1937**. 136 B—138 B. Sept.) PLATZMANN.

R. S. Bradley, *Feuerfeste Isoliersteine für Ofenisolierungen.* Gegen Ofengase beständige, wärmeisolierende Isoliersteine, die aus n. Kieselgur unter Zusatz von Ton hergestellt u. mit künstlichen Poren versehen werden, besitzen eine geringe Wärmeleitfähigkeit u. ein geringes Wärmespeichervermögen. Sie werden als Ofenauskleidung ohne Verwendung von feuerfesten Steinen gebraucht. Herst. der Poren nach verschied. Verff. unter Zusatz von beim Trocknen oder Brennen sich verflüchtigenden oder verbrennenden Stoffen. Bei gleichem Steingewicht ist die Wärmeleitfähigkeit bei kleinen, aber zahlreichen, sowie bei dünnen Zellwänden u. einer großen Zahl von geschlossenen Poren am geringsten. Verwendungsmöglichkeit bis zu 1400°. Als Nachteile werden angegeben: geringe Beständigkeit gegen Schlacken, geringe mechan. Festigkeit, großes Schwinden u. leichtes Aufreißen. Kommen die Steine jedoch nicht mit Schlacken in Berührung, dann sind die 3 letztgenannten Mängel ohne wesentlichen schädlichen Einfl. auf die Ofenhaltbarkeit. (Min. and Metallurgy **18**. 331—34; Heat Treat. Forg. **23**. 349—52. Juli 1937.) HOCHSTEIN.

Shoichiro Nagai und **Kiyoshi Inoue**, *Untersuchungen über Portlandmischzemente.* Kurze Mitt. über bereits referierte Unterss., vgl. C. **1937**. II. 1427 u. früher. (Cement Lime Manuf. **10**. 184—86. 256—58. Sept. 1937.) ELSNER v. GRONOW.

A. O. Purdon, *Metallurgische Zemente.* Inhaltlich ident. mit der C. **1937**. I. 4842 referierten Arbeit. (Cement, Lime Gravel **11**. 233—34. 239. Juli 1937.) GRONOW.

A. Birger C. Dahlberg, *Über das Formen von Beton.* Unters. über die Festigkeit u. Haltbarkeit verschied. Betonmischungen unter bes. Berücksichtigung der Korngrößen der verwendeten Bestandteile. Es werden bes. die Ergebnisse von Unterss. vorgelegt, die den Zusammenhang zwischen D. u. Haltbarkeit des Betons betreffen, wobei die D. wiederum von dem verwendeten Material abhängt, d. h. von dem Verhältnis zwischen Zement u. Sand + Makadam. An Hand einiger Zus.-Kurven für Beton werden Vorschläge zur Erzielung eines gleichzeitig widerstandsfähigen, dichten u. geschmeidigen Prod. gemacht. Hieraus ergibt sich u. a., daß mittlere Korngrößen des verwendeten Sandes zu schlechteren Ergebnissen bzgl. der D. führen. — Angaben über die Kornverteilung u. das Hohlraumvol. im Beton auf der Grundlage der mathemat. Behandlung idealer Kugelpackungen u. des Hohlraumvol. realer Gerüststrukturen. Erwähnt wird das Vakuumprinzip zur Entfernung überschüssigen W. aus dem Beton, das zu einem Material erhöhter Druckfestigkeit führt. (Tekn. Tidskr. **67**. Nr. 39. Väg- och Vattenbyggnadskonst 97—102. 25/9. 1937.) DREWS.

Ernst Schmidt, *Das Alfolverfahren zur Isolierung gegen Wärme- und Kälteverluste.* Rückblick auf die Entw. des seit 1925 verwendeten Isolationsverfahrens. (Z. ges. Kälte-Ind. **44.** 163—69. Sept. 1937.) DREWS.

M. P. Statzenko und **R. G. Tschernaja**, *Ein Vergleich der Methoden zur Bestimmung des Wärmeleitfähigkeitskoeffizienten von Isolations- und Baumaterialien.* Zur Ermittlung der Abweichungen der nach den verschied. Methoden bestimmten Wärmeleitfähigkeitskoeff. wurden entsprechende Verss. an Schaumbeton, Kohle, Aibobakelit, Infelit, Sand u. Holzasche ausgeführt. Es zeigte sich, daß bei sorgfältiger Durchführung der Verss. die Abweichungen 5% nicht übersteigen. Es werden genaue Angaben über die Apparaturen u. die bei der Durchführung der Bestimmungen zu beachtenden Bedingungen gemacht. (J. techn. Physik [russ.: Shurnal technitscheskoi Fisiki] **6.** 1995—2012. 1936. Leningrad, Z. K. T. J.) KLEVER.

Eugene C. Clemens, *Konstruktion und Betrieb eines einfachen Pyrometersystems.* Bei Öfen zum Brennen von Kanalisationsröhren muß das Temp.-Messungssyst. einfach, genau u. widerstandsfähig gegen korrodierende Gase sein; weiter sind niedrige Anschaffungs- u. Betriebskosten erwünscht. Unter Verwendung der üblichen Pyrometerdrähte wurde ein Syst. konstruiert, das diese Eigg. besaß u. auf bas. Metallen (Cr-Al) basierte. Bei einer Temp.-Höhe bis zu Kegel 6 erwies sich dieses Syst. als genauer u. billiger als ein solches aus Edelmetallen. Ausbesserungen sind leicht auszuführen. (Bull. Amer. ceram. Soc. **16.** 368—70. Sept. 1937. Cannelton, Ind., Cannelton Sewer Pipe Co.) PLATZMANN.

H. T. S. Swallow, *Apparatur zur Bestimmung der Hohlräumigkeit von feuerfesten Steinen mittels Gasausdehnung.* Im Gegensatz zur Best. der Hohlräumigkeit auf dem Wege der Fl.-Absorption bildet das Verf. der Messung des Luftinhalts der Poren mittels Auspumpen den Vorteil, daß die Ergebnisse genauer u. schneller erhalten werden. Überdies kann der Vers. an ganzen Steinen vorgenommen werden. (Trans. ceram. Soc. **36.** 384—94. Sept. 1937.) PLATZMANN.

W. Steger, *Zur Praxis der keramischen Spannungsmessung.* Vf. beschreibt sein Verf. der keram. Spannungsmessung. Bei diesem wird ein langer flacher Stab, der in der Mitte auf $^1/_3$ seiner Länge einseitig mit dem Überzuge verschmolzen ist, an einem Ende fest eingespannt u. in einem elektr. Röhrenofen erhitzt oder abgekühlt. Die Größe des Ausschlags des freien Endes des Meßstabes zwischen Zimmertemp. u. der Temp. der vollständigen Entspannung des Überzuges wird als relatives Maß für die Spannung zwischen Scherben u. Überzug angenommen. Vf. beschreibt Einzelheiten des Verf. u. stellt die wichtigsten Gesichtspunkte für richtige Messungen zusammen. Nach Erörterung der physikal. Grundlagen der Spannungsmessung wird die prakt. Durchführung behandelt. Hierbei werden die Prüfkörper, der Meßapp., die Spannungsmessung, die Auswertung der gemessenen Zahlen, die Messungen an gesinterten Massen (Steinzeug, Porzellan) u. der Einfl. der Abmessungen der Meßstäbe erörtert. Abschließend befaßt sich der Vf. mit den Anwendungsmöglichkeiten für die Spannungsmessung, wobei der Spannungszustand bei Zimmertemp. u. die Spannungsänderungen bei Erhitzung u. Abkühlung beschrieben werden. (Keram. Rdsch. Kunstkeram. **45.** 467—72. 13/10. 1937.) PLATZMANN.

Raymond Calvin Benner und **Romie Lee Melton**, Niagara Falls, N. Y., V. St. A., *Blattförmiges Schleifmittel.* Kunstharz wird mit Hilfe eines Emulgators, wie z. B. *Casein* (I) in W. fein verteilt u. auf Gewebe oder Papier als Einbettungs- u. Bindemittel für die Schleifkörner aufgesprüht. Als Kunstharz verwendet man z. B. ein fl. Phenolformaldehydkondensationsprod., wie „Redmanol", von dem 640 ccm mit 320 ccm W., in dem 5 g I gelöst sind, gemischt werden. (**E. P. 462 697** vom 13/9. 1935, ausg. 8/4. 1937.) BRAUER.

Raymond Calvin Benner und **Romie Lee Melton**, Niagara Falls, N. Y., V. St. A., *Mit Schleifkörnern überzogene Gegenstände.* Schleifkörner, überzogen mit einem nichtklebenden Film eines Bindemittels, wie z. B. Leim, Harz, Cellulosederivv., in der Hitze härtbare Harze, wie z. B. „Redmanol", werden auf eine Unterlage aus z. B. Papier, Tuch, Metall gestreut. Nach Erweichen des Bindemittels, sei es durch ein Lösungsm. u./oder Hitze, dient dieses zum Verleimen der Schleifkörner mit der Unterlage, worauf es gehärtet wird, z. B. durch Verdunstung, Erhitzen oder Abkühlen. Zur Verhinderung ungleichmäßiger Anhäufungen von Schleifkörnern wird die Unterlage je nach Art des Bindemittels mit einem Lösungsm. oder Bindemittel oder Hitze vorbehandelt. (**E. P. 462 698** vom 13/9. 1935, ausg. 8/4. 1937.) BRAUER.

A. Althaus, Wabern, Bern, Schweiz, *Herstellung eines Baustoffes.* Man trocknet Holzschliff, verrührt ihn in knollenloser Form mit Sulfitablauge, gegebenenfalls unter Zusatz von Magnesit, Zement oder $Mg(OCl)_2$ zu einem Brei u. preßt den Brei in Formen, z. B. zu Platten, die sich sägen, feilen u. schleifen lassen. (**Schwz. P. 188 896** vom 21/4. 1936, ausg. 18/5. 1937.) SARRE.

Alfred Hummel, Das Beton-ABC. Schwerbeton u. Leichtbeton. Ein Leitfaden f. d. zielsichere Herstellg. u. d. wirksame Überwachg. v. Beton. 2. Aufl. Berlin: Chemisches Laboratorium f. Tonindustrie. 1937. (187 S.) gr. 8°. M. 8.—.

Hans Kirchberg, Zement und Verkehr. Halle: Akad. Verl. 1937. (53 S.) gr. 8° = Schriften d. Sem. f. Verkehrswesen an d. Martin-Luther-Univ. Halle-Wittenberg. Nr. 7. M. 2.80.

VII. Agrikulturchemie. Schädlingsbekämpfung.

R. L. Copson, R. H. Newton und **J. D. Lindsay**, *Der anfängliche Reaktionsverlauf zwischen Mineralphosphat und Phosphorsäure.* (Vgl. C. **1937**. I. 1511.) Die Rk. zwischen Rohphosphat u. konz. H_3PO_4 verläuft in 3 Stadien: fl., plast. u. trocknes Stadium. Nach Verss. der Vff. läßt sich das fl. Stadium stark abkürzen durch Erhöhung der Säurekonz. u. der Rk.-Temp. sowie durch Verringerung der Teilchengröße. Es ergab sich auch, daß das fl. Stadium um so länger andauert, je höher der P_2O_5-Geh. des Rohphosphats ist. (Ind. Engng. Chem. **29**. 175—79. Febr. 1937. Wilson Dam, Ala.) GRI.

W. H. Mac Intire, L. J. Hardin und **F. D. Oldham**, *Calciummetaphosphat, seine chemische Zusammensetzung und Eigenschaften.* Leitet man die Dämpfe von brennendem P über erhitztes Rohphosphat, so bildet sich ein Schmelzprod., welches in der Hauptsache aus $Ca(PO_3)_2$ besteht. Der P_2O_5-Geh. des neuen Prod. beträgt ca. 65%. Das Salz ist in reinem W. relativ wenig lösl., dagegen jedoch fast quantitativ in 0,1- u. 0,05-n. HNO_3 u. in 1%ig. H_3PO_4. Temp.-Erhöhung erleichtert die Löslichkeit. In den mit HNO_3 hergestellten wss. Lsgg. findet allmählich eine Oxydation von PO_3 zu PO_4 statt. Weitere Verss. ergaben, daß ein gewisser Zusammenhang zwischen der PO_3-Löslichkeit u. dem Geh. an lösl. SiO_2 besteht. Die Löslichkeit des CaO u. infolgedessen das p_H der wss. Lsg. wird stark von dem Verlaufe der Abkühlung des Glühprod. beeinflußt. Je schneller die Abkühlung, desto langsamer die CaO-Auflösung. Auf die Dauer gleichen sich jedoch diese Unterschiede aus, so daß das Endverhältnis CaO/P_2O_5 stets dem für $Ca(PO_3)_2$ theoret. Wert von 1/2,53 nahe kommt. Die Löslichkeit von $Ca(PO_3)_2$ im Boden wird stark durch andere Salze der Bodenlsg. beeinflußt. In Mischdüngern mit Kalkstein u. Dolomit zeigt das neue Prod. keine Hygroskopizität. Die Festlegung von PO_3 im Boden verläuft schneller als die von PO_4. Näheres im Original. — Viele Tabellen. (Ind. Engng. Chem. **29**. 224—34. Febr. 1937. Knoxville, Tenn.) GRI.

F. G. Keenen und **W. A. Morgan**, *Verlauf der Umsetzungen des Dolomits in Mischdüngern.* Feingemahlener Dolomit wird vielfach Düngermischungen als Bodenneutralisator zugemischt. Bei längerer Lagerung wurde oftmals eine Abnahme der P_2O_5-Löslichkeit festgestellt. Für diesen Rückgang kommen in NH_3-Mischdüngern vor allem 2 Rkk. in Frage. Dolomit reagiert mit $NH_4H_2PO_4$ unter Bldg. von $(NH_4)_2HPO_4$. Hierdurch geht zwar die W.-Löslichkeit, aber nicht die Pflanzenaufnahmefähigkeit zurück. Als Nebenprodd. entstehen $CaSO_4$ u. Dicalciumphosphat. Unterhalb von 43° verlaufen diese Rkk. ziemlich langsam. Oberhalb von 43° verläuft die Rk. unter Abspaltung u. Verflüchtigung von NH_3. Vff. fordern, daß dolomithaltige Mischdünger in den Tropen bzw. in heißer Jahreszeit nicht länger als 5 Wochen gelagert werden dürfen. (Ind. Engng. Chem. **29**. 197—201. Febr. 1937. Wilmington, Del.) GRIMME.

A. Demolon und **H. Burgevin**, *Die Herstellung von künstlichem Stalldünger.* Bericht über Vergärungsverss. mit Getreidestroh unter Zusatz von mineral. Nährstoffen. Weizen- u. Haferstroh zers. sich relativ leicht, Gerstenstroh bedeutend schwerer. Aber auch alle anderen pflanzlichen Abfälle können vergoren werden. Will man einen Dünger mit allen wichtigen Nährstoffen erzielen, arbeitet man mit Mischungen von $(NH_4)_2SO_4$, Ammonphosphat bzw. Dicalciumphosphat u. K_2SO_4, legt man mehr Wert auf humatreichen Dünger, arbeitet man mit Zusätzen von Harnstoff oder Kalkstickstoff. (Bull. Soc. Encour. Ind. nat. **136**. 297—300. Juli/Aug. 1937.) GRIMME.

T. Wallace, *Obstgartenfaktoren, die die Qualität von Früchten beeinflussen.* Vf. bespricht die verschied. Wachstums- u. Düngungseinflüsse. (Chem. and Ind. [London] **56**. 695—99. 31/7. 1937. Campden.) GROSZFELD.

A. R. C. Haas, *Kali in Citrusblättern und -früchten.* Vf. bringt nach dem Schrifttum Analysen von Blättern u. Früchten von Citronen u. Orangen in bezug auf den K_2O-Gehalt. Es zeigt sich, daß die Citrusfrüchte K_2O zu ihrer n. Entw. bedürfen, daß vor allem die Fruchtschale reichlich K_2O speichert, so daß der K_2O-Geh. der Schale ein guter Wertmesser für den K_2O-Geh. des Bodens bzw. die Aufnahme von K_2O aus einem Dünger darstellt. (Calif. Citrograph **22**. 154—56. Febr. 1937. Riverside, Cal.) GRIMME.

Fred J. Foote und **J. B. Mc Elhiney**, *Die Wirkung des ausnutzbaren Bodenstickstoffs und von Sulfat und Bor in Citronenblättern.* Die Aufnahme von Sulfat durch Citronenbäume hängt vor allem ab von der relativen Konz. von Sulfat u. Nitrat in der Bodenlösung. Eine zu hohe Sulfataufnahme kann nur stattfinden, wenn der Nitratgeh. des Bodens sehr hoch ist. Die Boraufnahme wird durch die Nitratkonz. der Bodenlsg. nicht beeinflußt, obwohl es bei Nitratmangel zu unerwünschten B-Ablagerungen in den Blättern kommt. (Calif. Citrograph **22**. 346. 378—80. Juni 1937. Santa Paula, Cal.) GRIMME.

Walter Scholl, **R. O. E. Davis**, **B. E. Brown** und **F. R. Reid**, *Melamin als möglicher Pflanzennährstoff.* Bei Behandlung von Dicyandiamid mit fl. NH_3 im Verhältnis 1 : 2 bei 155° im Autoklaven 2 Stdn. lang wurde ein 80% *Melamin* enthaltendes Krystallprod. erhalten. Wird die Rk. in Ggw. von CO_2 durchgeführt, so entsteht außerdem *Guanidincarbonat.* Mit Melamin wurden Wachstums- u. Nitrifikationsverss. durchgeführt. Dabei zeigte sich, daß Melaminnitrat besser auf das Wachstum wirkt als das Phosphat u. Sulfat, desgleichen daß die Düngerwrkg. des Melamins unter Umständen die von $(NH_4)_2SO_4$ u. Harnstoff übertreffen kann. Nitrifikationsunterss. zeigten, daß innerhalb von 13 Wochen nur geringe Mengen von Melamin nitrifiziert wurden. (Ind. Engng. Chem. **29**. 202—05. Febr. 1937. Washington, DC.) GRIMME.

H. S. Reed und **E. R. Parker**, *Einfluß von Zink auf das Wachstum.* Inhaltlich ident. mit der C. **1937**. I. 1241 referierten Arbeit. (Calif. Citrograph **22**. 411—12. Juli 1937.) GRIMME.

O. A. Beath, **H. F. Eppson** und **C. S. Gilbert**, *Selenverteilung und jahreszeitliche Veränderung des Pflanzenwachstums auf selenhaltigen Böden.* Die Pflanzen speichern Se in der Hauptsache als organ. Se-Verbb., welche in W. größtenteils lösl. sind. Beigabe von S u. lösl. Sulfaten zu den organ. Se-Verbb. verhindert nicht deren Aufnahme durch die Pflanzen. Wss. Auszüge aus Se-haltigem Heu bewirkten auf Se-freien Böden das Wachstum von Se-Pflanzen. Nach Verfütterung von Se-Heu findet sich ein großer Teil des Se in den tier. Abgängen. Elementares Se wird von Pflanzen ebenfalls in merklichen Mengen aufgenommen, lösl. anorgan. Se-Verbb. werden im Boden teilweise unlösl. festgelegt. Bei der Pflanzenanalyse findet man den höchsten Se-Geh. in den Wurzeln. (J. Amer. pharmac. Ass. **26**. 394—405. Mai 1937. Flagstaff, Arizona.) GRIMME.

Kurt W. Franke und **E. Page Painter**, *Einfluß von Schwefelgaben auf selenhaltige Böden.* Kulturverss. ergaben, daß eine Schwefeldüngung, als mol. S oder Gips, nicht die Se-Aufnahme durch die Pflanze verhindert. Das geerntete Futter behält seine Se-Giftigkeit. Die Se-Aufnahme ist in Dürrejahren geringer als in n. Jahren. Die S-Gabe bewirkt eine Bindung des Se als Selenit oder Selenat, so daß seine Best. durch Elektrodialyse zu niedrige Werte gibt. (Ind. Engng. Chem. **29**. 591—95. Mai 1937. Brookings, S.-Dak.) GRIMME.

Keizo Hirai, *Seltene Elemente in Böden.* I. *Vanadiumgehalt von Böden.* Von 61 untersuchten Böden enthielten nur 2 kein V. Der höchste gefundene Wert war 0,054%, der niedrigste 0,002%, im Mittel 0,018% V_2O_5. Die japan. Böden enthalten somit nur ca. halb soviel V als amerikanische. (J. Sci. Soil Manure, Japan **11**. 283. Juni 1937. [Nach engl. Ausz. ref.]) GRIMME.

Franklin L. Davis, *Untersuchung über die Einheitlichkeit von Bodentypen und die grundlegenden Unterschiede zwischen den verschiedenen Bodenarten.* Bericht über Labor.- u. Gewächshausverss. zur Ermittlung der physikal., chem. u. Produktionsverhältnisse zahlreicher Böden des Staates Alabama. Die gefundenen Werte sind in zahlreichen Tabellen zusammengestellt. (Bull. agric. Exp. Stat. Alabama polytechn. Inst. Nr. **244**. 5—153. 1936. Auburn, Ala.) GRIMME.

R. Kawashima, *Über die Bodenbildung in Okinawa Island.* II. *Einige chemische Merkmale des kolloiden Tons.* (I. vgl. C. **1937**. I. 409.) Die Unterss. erstrecken sich auf die Tonfraktion unter 0,001 m Korngröße. Bestimmt wurden neben dem Glühverluste SiO_2, Al_2O_3 u. Fe_2O_3 gesamt u. in HCl löslich. Aus den erhaltenen Werten wurden die Molekularverhältnisse SiO_2/Al_2O_3, SiO_2/R_2O_3 u. Fe_2O_3/Al_2O_3 berechnet. Werte

in Tabellen. Vf. folgert, daß die Okinawa-Island-Böden alle aus einem Tonmaterial des Montmorillonittyps stammen u. daß das SiO_2/Al_2O_3-Verhältnis charakteristischer für den Bodenbildungsprozeß ist als das SiO_2/R_2O_3-Verhältnis. (J. Sci. Soil Manure, Japan **11**. 238—39. Juni 1937. Nach engl. Ausz. ref.]) GRIMME.

Dániel Fehér, *Biochemische Untersuchungen der Sandböden der ungarischen Tiefebene mit besonderer Berücksichtigung ihrer Aufforstung.* (Mat. Természettudományi Értesitö A. M. Tud. Akad. III. Osztályának Folyóirata [Math. nat. Anz. ung. Akad. Wiss.] **55**. 133—64. 1936. Oedenburg [Sopron], Kgl. ung. Univ. f. Technik u. Wirtsch. [Orig.: ung.; Ausz.: dtsch.]) SAILER.

A. L. Sundar Rao, *Untersuchungen über die physikalischen und chemischen Eigenschaften einiger Zuckerrohrböden.* Die Unterss. erstreckten sich auf fruchtbare u. unfruchtbare Zuckerrohrböden u. berücksichtigten die Best. der Bodenkoll., die chem. Zus. u. die spektroskop. Prüfung auf Spurenelemente. Einzelheiten durch die Tabellen des Originals. Die unfruchtbaren Böden waren ausgesprochen kolloidarm. (Proc. Indian Acad. Sci. Sect. B **6**. 91—97. Aug. 1937. Allahabad.) GRIMME.

H. W. Frickhinger, *Zeitgemäße Fragen der Schädlingsbekämpfung.* II. *Die ersten tierischen Schädlinge des Jahres im Gemüsebau.* (I. vgl. C. **1937**. II. 2422.) Besprochen werden die Wintersaateule (Agrotis segetum L.), die Kohlerdschnake (Tipula oleracea L.), Drahtwürmer u. die Maulwurfsgrille (Gryllotalpa vulgaris L.), für deren Bekämpfung Anweisungen gegeben werden. (Süddtsch. Apotheker-Ztg. **77**. 671—73. 25/8. 1937. Planegg.) GRIMME.

F. K. Böttcher, *Die Wirkung der chemischen Schädlingsbekämpfung auf die Bienenzucht. Ein Rückblick auf Vergiftungsfälle, wissenschaftliche Untersuchungen und deren Methodik.* Die Erhebungen erstreckten sich auf As-, Cu-, S- u. organ. Kontaktmittel. Näheres im Original. (Vgl. C. **1937**. I. 3047.) (Anz. Schädlingskunde **13**. 105—14. 1937. Geisenheim a. Rh.) GRIMME.

J. J. Fransen, *Insektenbekämpfung und Bienenzucht.* Angabe prakt. Maßnahmen zur Schadenverhütung bei Bienen durch Bekämpfungsmittel von Pflanzenkrankheiten u. schädlichen Insekten. Bei Bestäubungen sind Pariser Grün, Zn- u. Ca-Arsenat dem Pb-Arsenat, das Bienen anlockt, vorzuziehen. Noch besser sind schnell sich zersetzende Kontaktgifte, wie Derris u. Pyrethrum. (Landbouwkund. Tijdschr. **49**. 666—81. Aug./Sept. 1937.) GROSZFELD.

J. Jungmann, *Fluoride.* Sammelbericht über die Verwendung von Fluoriden in der Praxis der Schädlingsbekämpfung. Besprochen werden reine Fluoride, Fluorsilicate u. organ. Fluorverbindungen. (Soap **13**. Nr. 9. 111. Sept. 1937.) GRIMME.

Heinrich Kemper, *Bettwanzenbekämpfung.* (Kl. Mitt. Ver. Wasser-, Boden-, Lufthyg. **13**. 241—52. Juni/Aug. 1937. Berlin-Dahlem. — C. **1937**. II. 2888.) GRIMME.

Theodor Saling, *Die Wohnungsratten und ihre Bekämpfung.* Sammelbericht. (Z. hyg. Zool. Schädlingsbekämpf. **29**. 229—43. Sept. 1937. Berlin-Dahlem.) GRIMME.

G. Barbier, *Laboratoriumsmethoden zur Bestimmung des Düngerbedürfnisses von Böden.* Sammelref. über die chem. Methoden von DIRKS u. SCHEFFER, LEMMERMANN u. v. WRANGELL, die Kulturmeth. von NEUBAUER u. das mikrobiol. Verf. von NIKLAS. (Bull. Ass. Chimistes **54**. 538—45. Juni 1937. Versailles.) GRIMME.

P. A. Rowaan, *Rotenonbestimmung in Derriswurzel.* Sammelbericht über neuere Arbeiten, bes. über Extraktionsmittel, Krystallisation u. Ausdrucksform des Ergebnisses. (Chem. Weekbl. **34**. 605—06. 18/9. 1937. Amsterdam, Koloniaal Inst.) GD.

W. N. Sullivan, *Methode zur Wertbestimmung von halbkonzentrierten Fliegenspritzmitteln.* Die Verss. erfolgen nach der CAMPBELLschen Drehscheibenmethode. Es zeigte sich, daß in sogenannten Halbkonzentraten mit der Erhöhung des Pyrethringeh. die Erhöhung der Wirksamkeit parallel läuft, daß jedoch bei einer Überkonz. die Kurve nicht mehr weiter ansteigt. Pyrethrumpräp., eingestellt auf gleichen Pyrethringeh., haben prakt. gleiche Wirkung. Kombinierte Halbkonzentrate mit Rotenon bzw. Rhodanat u. Pyrethrin zeigen unverd. die gleiche Wrkg., beim Verdünnen zeigt sich eine starke Differenzierung. (Soap **13**. Nr. 9. 88—91. Sept. 1937.) GRIMME.

A. Edison Badertscher, *Stark wirkende Insektenspritzmittel.* Vergleichende Wirksamkeitsverss. nach PEET-GRADY. Die erhaltenen Resultate stimmen ziemlich gut mit denen von SULLIVAN überein. (Vgl. vorst. Ref.) (Soap **13**. Nr. 9. 93—109. Sept. 1937.) GRIMME.

Shell Development Co., San Francisco, übert. von: **Wallace J. Yates**, Martinez, Cal., V. St. A., *Emulsionen.* Zur Herst. von Öl-in-W.-Emulsionen werden als

Emulgatoren wasserunlösl., gesätt., aliphat. Alkohole mit 10—16 C-Atomen im Mol. (*Laurin-, Cetylalkohol*) oder ungesätt. aliphat. Alkohole mit 10—22 C-Atomen (*Oleinalkohol*) oder substituierte aliphat. Alkohole mit wenigstens 10 C-Atomen, die mindestens eine Halogen-, Oxy-, Schwefel- oder Aminogruppe enthalten, gegebenenfalls zusammen mit wasserlösl. Emulgatoren, wie *Seife, Casein*, verwendet. Die mit Hilfe dieser Emulgatoren u. Mineralölen hergestellten Emulsionen eignen sich bes. als *insekticide Mittel*. (**A. P. 2 091 062** vom 10/12. 1934, ausg. 24/8. 1937.) SCHWECHTEN.

Giorgio Cardone, Massafra, Taranto, Italien, *Insekticid gegen den Kornwurm des Ölbaums*. Das Mittel enthält etwa 48—50 Teile CaO pulverförmig, 48—50 Schwefel oder Tuffstein, 5,2 Naphthalin u. 1 Pyrethrum pulverförmig. (**It. P. 345 586** vom 15/10. 1936.) DONAT.

Alfredo Lotti, Rom, *Antikryptogames Mittel aus kolloidalem Aluminiumsilicathydrat* (I). Das I kann färbende Stoffe adsorbiert enthalten u. mit anderen Stoffen gleicher Wrkg. gemischt sein, wie Cu-Sulfat. (**It. P. 346 167** vom 24/9. 1936.) DONAT.

J. Pardon, Gère-Belestan, Frankreich, *Schneckenbekämpfungsmittel*, bestehend aus einer Mischung von Kleie u. Alkohol. (**Belg. P. 418 369** vom 12/11. 1936, Auszug veröff. 30/4. 1937.) MÖLLERING.

Henri Erhart, Traité de pédologie. Tome I. Pédologie générale. Tome II. Pédologie agricole. 2 vol. Strasbourg: Institut pédologique. 1935—1937. (261 u. 203 S.) 8°.

VIII. Metallurgie. Metallographie. Metallverarbeitung.

Ulrich Schwedler, *Blankglühen im Elektroofen*. Beschreibung verschied. Blankglühöfen (Kammer-, Kistenglüh- u. Drehtrommelofen). Herst. von Schutzgas durch eine unter unvollkommener Luftzufuhr vorgenommene Verbrennung eines geeigneten, leichtverbrennbaren, S-armen Rohgases. Beschreibung eines Gaserzeugers zur Herst. von S-freiem Schutzgas aus Holzkohle u. einer Misch- u. Regelapparatur. Bedeutung u. Vorteile des Blankglühens im Elektroofen infolge leichter Schutzgasüberwachung. Fortfall des Beizens, von Veränderungen der Gutoberfläche. bes. von Ent- u. Aufkohlungen sowie Erreichung größter Tiefziehfähigkeit bei Tiefziehblechen. (Techn. Zbl. prakt. Metallbearbg. **47**. 535—39. Juli 1937.) HOCHSTEIN.

H. A. Schwartz, H. H. Johnson und **C. H. Junge**, *Die Verzögerung der Graphitbildung durch bestimmte metallische Elemente*. Unters. der Wrkg. von Cr, Mn, Mo u. V auf die Graphitkeimzahl je Vol.-Einheit u. auf die Wanderungsgeschwindigkeit von C im Fe. Angaben über den Fortschritt der Graphitisierung mit der Zeit bei Legierungen, die sich nur in der Höhe des Geh. an dem die Graphitbldg. verzögernden Element unterscheiden. Die Unters. ist auf relativ niedrige Gehh. an Verzögerungselementen begrenzt. Es wurde gefunden, daß mit dem Zusatz von Mn die Keimzahl wächst, während die anderen Elemente sie verringern. Die Wanderungsgeschwindigkeit von C im γ-Fe wurde durch alle Legierungselemente verzögert, während die Graphitlöslichkeit nicht deutlich verändert wurde. Die Verzögerung ist abhängig vom Geh. der Zusätze u. unterscheidet sich hinsichtlich der Größe bei den untersuchten Elementen nicht wesentlich. Cr verzögert die Wanderungsgeschwindigkeit unter A_1 beträchtlich, während die anderen Elemente hier nur eine geringe Wrkg. zeigen. Es wird angenommen, daß die Verzögerungswrkg. der Elemente in Abhängigkeit vom C-Geh. des Gußeisens steht. (Trans. Amer. Soc. Metals **25**. 609—36. Juni 1937.) HOCHSTEIN.

—, *Molybdänhaltiges Gußeisen für hochbeanspruchte Zahnräder*. Verwendung eines Gußeisens der Zus.: 3,2% C, 1,9% Si, 0,7—0,9% Mn u. 0,75% Mo zur Herst. von großen, hochbeanspruchten Zahnrädern. Zusatz von 60% Stahl zur Kupolofencharge. 50% des Si-Geh. wurde in der Pfanne als Ferrosilicium zugesetzt. Eine Probe des Gusses besaß bei einer Brinellhärte von 235 eine Zerreißfestigkeit von ca. 43 kg/qmm. (Moly Matrix. **4**. Nr. 6. Juni 1937.) HOCHSTEIN.

George B. Waterhouse, *Entwicklung in der Eisen- und Stahlerzeugung*. (Year Book Amer. Iron Steel Inst. **1937**. 168—80. — C. **1937**. II. 1882. 3511.) HOCHSTEIN.

R. Castro, *Einfluß des Sauerstoffs auf die Eigenschaften des Stahles und des Gußeisens*. Im wesentlichen ident. mit der C. **1937**. I. 2010 referierten Arbeit. (Fonderia **12**. 312—21. Juli 1937.) ERICH HOFFMANN.

A. M. Portevin und **René Castro**, *Die äußere Form nichtmetallischer Einschlüsse im Stahl*. Teil IV u. V. (Teil III vgl. C. **1937**. I. 4150.) Kennzeichnung der Einschlüsse von Ti-, Zr- u. V-haltigen Stählen bei Ggw. von O_2, S u. N_2. Bei Ggw. von Ti u. O_2

treten oxyd. undurchsichtige u. nicht sehr bildsame Einschlüsse auf, die im Gußzustand eine runde Form aufweisen (wahrscheinlich $TiO_2 \cdot FeO$). In aluminotherm. hergestelltem Ferrotitan treten dendrit. Einschlüsse auf, die der Reihe TiO_2—Al_2O_3 wahrscheinlich angehören. Bei Anwesenheit von N_2 bilden sich gelbe Titannitride (Ti_2N_2) oder, wenn auch C noch vorhanden ist, rosafarbene Nitride [$Ti_2(C, N)_2$]. Zirkonoxydeinschlüsse sind nicht beobachtet worden, wohl aber Zirkonsilicate u. bei Ggw. von S auch Zirkonsulfide. In Ferrovanadin trat durchscheinendes, anisotropes Vanadinoxyd auf. V-Sulfide sind nicht beobachtet worden. Die Vff. schlagen für eine Einteilung der nichtmetall. Einschlüsse vor: Einschlüsse: Silicate, Aluminate, Oxyde, Sulfide; metall. Gefügebestandteile: Nitride, Carbide (Boride u. Phosphide). (J. Iron Steel Inst. **135**. 223—44. 1937.) HOCHSTEIN.

T. Włodek, *Vorschlag zur Klassifizierung und Bestimmung nichtmetallischer Einschlüsse im Stahl.* Aufstellung von Tabellen u. eines Diagramms für die Bezeichnung u. die größen- u. mengenmäßige Best. von nichtmetall. Einschlüssen von Stahlschliffproben. In bezug auf die Anzahl werden die Einschlüsse auf einer Fläche von 1 qmm in 5 Klassen unterteilt, nämlich in sehr wenig, wenig, mittelmäßig, viel u. sehr viel. Die volumenmäßige Einteilung erfolgt ebenfalls in 5 Klassen, nämlich *KK* = sehr klein, *K* = klein, *N* = n., *G* = groß u. *GG* = sehr groß. Entnahme u. Prüfen der Schliffproben, sowie Handhabe des Diagramms. Bei Schliffen mit verschied. großen Einschlüssen sollen zuerst die größten, typ. Einschlüsse charakterisiert u. bezeichnet werden, dann erst die kleineren. Verunreinigungen, die sehr klein sind, sollen weggelassen werden, falls letztere keine bes. Merkmale aufweisen u. weniger als $^1/_5$ der Fläche der größeren Einschlüsse einnehmen. (Schweiz. Arch. angew. Wiss. Techn. **3**. 112—19. Mai 1937.) HOCHSTEIN.

C. R. Day, *Die kennzeichnenden Eigenschaften unlegierter Kohlenstoffstähle.* Allg. Betrachtungen. (Australas. Engr. **38**. Nr. 252. 19—21. 7/6. 1937. Sunshine, Victoria, H. V. Mc Kay, Massey-Harris Pty, Ltd.) EDENS.

T. Natale, *Die anomalen Stähle.* Nach einer Charakterisierung der anomalen Stähle auf Grund der bei der Prüfung nach EHN auftretenden „weichen Flecken" u. des mikrograph. Aussehens erörtert Vf. die verschied. Theorien der Ursachen, die zum Entstehen anomaler Stähle führen. Auf die Annahme ungenügender Härtetiefe lassen sich zwei Maßnahmen zur Vermeidung der Anomalie gründen: Anpassung der Härtungstemp. u. Härtung in 10%ig. NaCl-Lsg., die nur noch geringe Mengen CO_2 enthält. (Ind. meccan. **19**. 387—90. Juni 1937.) R. K. MÜLLER.

Bruno Waeser, *Marathonstähle.* Übersicht über Höhe u. Art der Wärmebehandlung sowie über die Festigkeitseigg. der Marathonstähle. Ihre Verwendungsmöglichkeit als Cr-Mo-, Cr-Mo-V- u. Cr-Ni-Mo-Baustähle, als Sonderstähle (Bora u. Veresta) für die Kunstharzverarbeitung, als korrosionsbeständige Stähle (Remanit), als permanente Co-Magnetstähle u. hochmagnetisierbare Permealstähle sowie als verschleißfeste Pantanax-Elektro-Mn-Hartstähle. (Chem. Apparatur **24**. 297—98. 25/9. 1937.) HOCHST.

Adolf Rose, *Untersuchung von Umwandlungsvorgängen bei erhöhter Abkühlungsgeschwindigkeit* (*Beitrag zur Frage der Stahlhärtung*). Entw. eines neuen Verf. für die therm. Analyse von Stahl bei erhöhter Abkühlungsgeschwindigkeit. Die Probenform wird so gewählt, daß an größeren Flächen Gefügeunterss. u. Härtemessungen durchgeführt werden können. Die beschleunigte Abkühlung erfolgt durch Anblasen der Proben mit H_2. Die Aufzeichnung der Abkühlung wird durch eine Differenzierung nach der Zeit erreicht. Die Verss. lassen erkennen, daß das Bild des Fe-C-Diagramms zum Teil erhalten bleibt u. fast unstetig in 2 Stufen zu tieferen Tempp. sinkt. Der Perlitpunkt verschiebt sich zu niedrigeren C-Gehh., u. die neu auftretende Martensitumwandlung läuft in die erniedrigte Perlitlinie ein. (Z. Elektrochem. angew. physik. Chem. **43**. 535—39. Aug. 1937.) HOCHSTEIN.

Erich Scheil und **Wolfgang Thiele**, *Änderungen von mechanischen Spannungen bei der Austenit-Martensitumwandlung.* An einer Eisenlegierung mit 27% Ni werden Unterss. durchgeführt über den Abbau von Drillspannungen während der Austenit-Martensitumwandlung, ferner über den Einfl. des Spannungsabbaues im Umwandlungsgebiet auf die Änderung der Spannungen beim Abschrecken von Stahl. Es wird nachgewiesen, daß der Stahl im Augenblick der Umwandlung einen Zustand erhöhter Bildsamkeit besitzt. Spannungen werden im Umwandlungsbereich fast auf Null abgebaut. Die Verformbarkeit ist aber nicht beliebig groß, sondern geht nur bis zu einem gewissen von der Spannung abhängigen Betrag. Daraus folgt, daß der Stahl auch im Umwandlungsbereich die Fähigkeit besitzt, sich zu verfestigen. Die erhöhte Bildsamkeit des

Stahles wird als Ursache der Eigenspannungen im gehärteten Stahl angesehen. Die sogenannten Umwandlungsspannungen hängen in erster Linie vom Unterschied der Temp. des Randes u. der Mitte der Probe im Umwandlungsbereich ab. Die verbleibenden Eigenspannungen sind um so größer, je größer die Temp.-Unterschiede zwischen Rand u. Mitte. Es wird angeregt, die Verss. über den bildsamen Zustand auch an dickeren Proben durchzuführen. (Arch. Eisenhüttenwes. **10**. 477—80. April 1937. Stuttgart, Kaiser Wilh.-Inst. Metallforschung.) EDENS.

Helmut Bumm und **Ulrich Dehlinger**, *Die Ausbildung des Martensits bei Eisen-Nickel.* Auf Grund von Röntgenmessungen wurde nachgewiesen, daß die Umwandlung flächenzentriert—innenzentriert bei Fe-Ni unterhalb etwa —186° bei einer Legierung mit 29% Ni bzw. bei 20° bei einer Legierung mit 26% Ni vollständig verläuft, ohne daß Restaustenit auftritt. Voraussetzung ist dabei, daß man von einem jungfräulichen, einkrystallinen Ausgangszustand ausgeht. Hat der Krystall die Umwandlung schon einmal mitgemacht, so bleiben größere Mengen Restaustenit übrig. Die vollständig abgelaufene Umwandlung ergibt im Schliffbild plattenförmigen Martensit. Ist die Umwandlung nicht zu Ende gelaufen, ist also Austenit noch im Röntgenbild nachweisbar, so liegt der Martensit in Form von zugespitzten Nadeln vor. Für die umgekehrte Umwandlung innenzentriert—flächenzentriert läßt sich kein jungfräulicher Ausgangszustand herstellen, so daß die Deutung der Vers.-Ergebnisse unsicher ist. Die Verhältnisse sollen durch Hochtemp.-Aufnahmen weiter geklärt werden. (Z. Metallkunde **29**. 29. Jan. 1937. Stuttgart, Kais.-Wilh.-Inst. f. Metallforschung.) EDENS.

Gerhard Bandel, *Gefüge- und Eigenschaftsänderungen von hitzebeständigen Chrom-Aluminium- und Chrom-Siliciumstählen durch Stickstoffaufnahme.* Bei der Zunderung an Luft oder beim Glühen in reinem N_2 oder N_2-haltigen Verbrennungsgasen setzt sich der eindringende N_2 in sonst ferrit. Cr- u. Cr-Si-Stählen bei hohen Tempp. mit den Carbiden u. der Grundmasse zu Stickstoffaustenit um. Keine Beeinflussung der Zunderbeständigkeit hierdurch bei diesen Stählen. In Cr-Al-Stählen wird N_2 zunächst durch Al abgebunden u. als nichtmetall. Aluminiumnitrid ausgeschieden. Bei weiterer N_2-Einwanderung wird in der Grundlegierung Stickstoffaustenit gebildet. Die durch diese Vorgänge bewirkte Herabminderung der Diffusionsfähigkeit des Al an die Stahloberfläche zur Al_2O_3-Schutzschichtbldg. setzt ebenso wie der Al-Abbrand die Zunderbeständigkeit herab u. begünstigt örtlich verstärkte Eisenoxydzunderung. (Arch. Eisenhüttenwes. **11**. 139—44. Sept. 1937.) HOCHSTEIN.

Marie L. V. Gayler und **C. Wainright**, *Eisenlegierungen* XII. *Die β_{Mn}-Umwandlung in manganreichen Eisen-Manganlegierungen.* (XI. vgl. C. **1934**. II. 660.) Best. der Temp. des Eutektoids in Mn-reichen Fe-Mn-Legierungen, da für die Temp. des Zerfalls von β_{Mn}- in γ_{Fe}- u. α_{Mn}-Mischkrystalle unterschiedliche Werte gefunden waren. An Fe-Mn-Legierungen mit 71,74 u. 88% Mn wurden röntgenograph. u. mkr. nach verschied. Glühungen die in den Legierungen auftretenden Phasen bestimmt, wobei die Proben je 22—68 Stdn. steigend in Abständen von 10—50° bei 573—720° geglüht wurden. Nach der röntgenograph. Unters. liegt die Temp. des Eutektoids bei 700°. Bei einer zweiten Vers.-Reihe wurden die Proben zunächst 24 Stdn. bei 745—750° geglüht, dann auf 690, 657, 635 u. 620° abgekühlt u. dort eine Zeit gehalten. Hierbei zeigt sich, daß die β_{Mn}-Phase unterkühlbar ist, oder daß die Umwandlung mit einer gewissen Hysteresis verläuft. (J. Iron Steel Inst. **135**. 269—73. 1937.) HOCHSTEIN.

E. Kothny, *Vorschlag für die Normung der Wärmebehandlungen der Stähle.* Es wird im einzelnen die Normung folgender Wärmebehandlungsarten vorgeschlagen: das *Glühen* u. zwar sowohl ohne Einsatz (normalisierendes bzw. rekrystallisierendes Glühen, Weichglühen, entspannendes Glühen) als auch im Einsatz (Aufkohlen, Nitrieren, Alitieren, Sherardisieren); weiterhin das *Härten* u. zwar ohne u. mit Anlassen, das Einsatzhärten u. die Autogenhärtung; schließlich das *Vergüten* u. zwar das Nachlaßvergüten, das Abschreckvergüten u. das Ausscheidungsvergüten. (HDI-[Hauptver. dtsch. Ing. tschechoslow. Republ.]-Mitt. **26** (16). 67—72. 10/4. 1937.) EDENS.

W. E. Benninghoff, *Das Toccohärteverfahren.* Hochfrequente (2000 Perioden) Oberflächenerhitzung der Lagerflächen von Wellen, bes. von Kurbelwellen für Lastkraftwagen u. Autobusse mit nachfolgender Abschreckung. Herst. eines sehr fein ausgebildeten Martensits in der gehärteten Oberflächenschicht bei einer Rockwell-C-Härte von 58—62. Der Vorzug der hochfrequenten Oberflächenhärtung liegt darin, daß der Kern, sowie die Hohlkehle in ihrem Gefüge vollständig unverändert bleiben u. die Härtung auf die gewünschten Flächen beschränkt werden kann, wobei Tiefe u. Breite der zu härtenden Schicht leicht überwacht werden. Wesentliche Leistungssteigerung

der nach dem TOCCO-Verf. behandelten Stücke. (SAE Journal **41**. 370—71. Aug. 1937.) HOCHSTEIN.

Carl-Erik Prytz, *Autogene Härtung.* Nach allg. Ausführungen über die Oberflächenhärtung von Stahl mittels Acetylen-Sauerstoffanlagen u. der sich dabei abspielenden Materialveränderungen, sowie über die Beziehungen zwischen Härte u. C-Geh. bringt Vf. zunächst Angaben über die Durchführung der Härtung an verschied. geformten Körpern u. beschreibt alsdann die benötigten Brennerarten unter Angabe ihres Gasverbrauchs. Die Härtungstiefe z. B. hängt von der Art des Brenners ab. Für die Erzielung einer dünnen Härtungsschicht benötigt man Brenner mit sehr großer Kapazität. (Tekn. Tidskr. **67**. Nr. 42. Mekanik 133—36. 16/10. 1937.) DREWS.

W. O. Owen, *Schutzgas zum Glühen und Härten.* Unterteilung der Aufgaben für Schutzgase in: Beibehaltung einer blanken Gutoberfläche, Red. von Oxyden zum Metall, Vermeidung von Entkohlung u. Aufkohlung von Stahl. Erzeugung von Schutzgas nach verschied. Verfahren. Herst. eines Gases der Zus. 74% N_2, 9,6% H_2, 8,7% CO, 5,8% CO_2 u. 1,9% CH_4 in der DX-Maschine. Dieses Gas vermeidet Entkohlungen bei Stählen bis zu 0,4% C. Bei Stählen mit höheren C-Gehh. muß das Verhältnis $CO : CO_2$ größer werden. Herst. eines solchen Gases in der C.G.-Vorrichtung. Beschreibung der DX-Maschine u. der C.G.-Vorrichtung. Trocknung von Schutzgas. (Heat Treat. Forg. **23**. 353—54. 356. Juli 1937.) HOCHSTEIN.

G. Schlesinger, *Härte, Bearbeitbarkeit und Verschleißwiderstand.* An Hand der neuesten einschlägigen Literatur wird die Bearbeitbarkeit von Stahl besprochen, wobei bes. auch auf die verschied. Prüfverff. näher eingegangen wird. Weiterhin werden die Härteprüfverff. zusammenfassend beschrieben. Im letzten Teil der Arbeit wird die Bearbeitbarkeit u. Härte des Gußeisens behandelt. (Machine moderne **31**. 147 bis 153. 198—204. 379—83. Juni 1937. Brüssel.) EDENS.

Helmut Krainer, *Ermittlung von Streckgrenze und Festigkeit von Stählen mit Hilfe des Kegeldruckversuches.* Es sollen einerseits die Bedingungen geprüft werden, unter denen eine gleichzeitige, angenäherte Best. der Streckgrenze u. der Festigkeit von Stählen mit Festigkeiten von 50—120 kg/qmm im Kegeldruckvers. techn. möglich ist, andererseits sollte festgestellt werden, mit welchen Abweichungen gegenüber den im Zerreißvers. ermittelten Werten zu rechnen ist. Es wird nachgewiesen, daß es durchaus mit techn. genügender Genauigkeit möglich ist, die Streckgrenze bzw. das Streckgrenzenverhältnis durch den Kegeldruckvers. angenähert zu ermitteln. Das Prüfverf. soll allerdings den Zerreißvers. nicht ersetzen, sondern soll dort angewendet werden, wo die Durchführung eines Zerreißvers. nicht möglich ist, z. B. an sehr kleinen Prüfstücken oder an Werkstücken, die nicht zerstört werden sollen. (Meßtechn. **13**. 64 bis 68. April 1937. Kapfenberg.) EDENS.

E. Weiss und **Th. Hövel**, *Ursprungsfestigkeiten von Schweißungen verschieden legierter St. 52.* 3 geschweißte Blechproben aus Stahl der Zus. 0,16—0,2% C, 0,32 bis 0,56% Si, 1,02—1,2% Mn, 0,031—0,042% P, 0,022—0,03% S, 0,27—0,51% Cu, 0,03—0,07% Ni, bis 0,008% N_2, bis 0,02% Cr zeigten nach der Verschweißung mit derselben Elektrode eine bis um 4 kg/qmm verschied. dynam. Festigkeit. Geschweißte u. bearbeitete Stahlstäbe zeigen bei den Prüfungen sehr hohe Schwingungsfestigkeiten. Die Verss. lassen erkennen, daß Wurzelfehler vorkommen können, die die Ursprungsfestigkeiten sehr beeinträchtigen, im Röntgenbild aber nicht erkennbar sind. (Bautechn. **15**. 549—52. 1/10. 1937.) HOCHSTEIN.

J. Erler, *Studie über Spannungen in Hartgußwalzen.* Auftreten von Belastungsspannungen, Wärmespannungen in verschied. Walzendurchmessern u. Gußspannungen. Letztere entstehen durch die Abkühlung u. die Eigg. des Hartgußeisens. Nach dem Guß wird die Walze in maximal 8 Min. aus der Kokille entfernt, nachdem sich eine äußere weiße Schale gebildet hat. Beim nachfolgenden Abkühlen der gesamten Walze entsteht ein weicher grauer Kern. Die Restspannungen nehmen am Rande einer Druckzone mit nach innen abnehmendem Druck bis zu einem Nullwert ab. Ebenso verhalten sich Längs- u. Tangentialspannungen. Abguß einer Anzahl von Hartgußwalzen mit verschied. Abschrecktiefe aus dem bas. Elektroofen zur Spannungsprüfung. Hierbei entstanden als Längsspannungen in der Mitte Zug- u. außen Druckspannungen, wobei mit der Abschrecktiefe die Zugspannung sinkt u. die Druckspannung steigt. Die entstandenen Radialspannungen sind fast nur Zugspannungen. Es soll darauf hingewirkt werden, daß außen nur Druck- u. innen nur Zugspannungen entstehen. (Iron Age **140**. Nr. 9. 46—51. 81. 26/8. 1937.) HOCHSTEIN.

J. A. Jones, *Der Einfluß des Phosphors auf die mechanischen Eigenschaften von niedriggekohlten und niedriglegierten Baustählen sowie deren Korrosionseigenschaften.* (J. Iron Steel Inst. **135**. 113—38. 1937. — C. **1937**. II. 1070.) HOCHSTEIN.

E. T. Richards, *Einfluß des Titans auf die Eigenschaften von chromreichen Stählen bei höheren Temperaturen.* Verbesserung der Feuerfestigkeit von Cr-Stählen mit 17,5% Cr durch Zusatz von 0,25% Ti. Höhere Ti-Gehh. ergeben unter bestimmten Umständen ebenfalls bessere Warmfestigkeiten als die Ti-freien Stähle dieser Gruppe, jedoch erwies sich ein Ti-Geh. von 0,25% am vorteilhaftesten. Stähle mit 0,2—0,3% C, 17,5% Cr u. 0,25% Ti müssen nach dem Schmieden zur Verringerung ihrer Härte unter 200 Brinell ausgeglüht werden, während die Stähle mit mehr als 1% Ti eine solche Wärmebehandlung nicht benötigen. (Feuerungstechn. **25**. 273—75. 15/9. 1937.) HOCHSTEIN.

A. Ju. Poljakow, *Zur Frage der Ferrovanadinherstellung im Lichtbogenofen auf dem Werk Tschussowski.* Schwierigkeiten in der Durchführung der von M. N. SSOBOLOW (vgl. C. **1937**. I. 2250) angeregten Verbesserungen des bisherigen Verf. zur Herst. von Ferrovanadin. Ursachen, die das Ausbringen von V bei Erschmelzen von Ferrovanadin aus Calciumvanadat beeinflussen, bes. Einfl. der Einschmelzdauer. Schlechte Haltbarkeit der Elektroofenauskleidung. (Spezialstahl [russ.: Katschestwennaja Stal] **5**. Nr. 4. 27—29. 1937.) HOCHSTEIN.

S. Överby, *Magnetisches Sondermaterial für Ton- und Radiofrequenz.* Übersicht über die magnet. Eigg. von Carbonyleisen, Fe-Ni-, Ni-Al- u. Co-Ni-Al-Legierungen u. ihre Anwendung als hochpermeables Material. Das Prod. aus Induktion u. Feldstärke $(B \times H)_{max.}$, das den Induktions- bzw. Feldstärkewerten entspricht, bei denen eine breite Hysteresisschleife am besten ausgenützt wird, ist am größten bei einer Co-Ni-Al-Legierung mit 27,2% Co, 17,7% Ni, 6,7% Ti u. 3,7% Al, am kleinsten bei einem C-Stahl mit 1,1% C u. 0,1% V. Ringinduktoren gleicher Leistung können aus Co-Magneten in erheblich kleineren Ausmaßen hergestellt werden als aus W-Magneten. (Tekn. Tidskr. **67**. Elektrotekn. 146—50. 4/9. 1937.) R. K. MÜLLER.

R. Hanel, *Die Zähigkeit nickelhaltiger Werkstoffe bei tiefen Temperaturen. Kritische Zusammenstellung auf Grund des Schrifttums.* An Hand des einschlägigen Schrifttums wird das Verh. von Ni, Monelmetall, Cr-Ni-Legierungen u. korrosionsbeständigen Stählen, ferner von Ni-Stahlguß bei tiefen Tempp. zusammengestellt. Es zeigt sich, daß Ni u. seine Legierungen mit einheitlichen Mischkrystallen auch bei den Tempp. der fl. Luft (—192°) noch zäh sind. Stähle, bes. die C-Stähle, sind in der Kälte spröder u. zwar verlieren sie ihre in der Wärme vorhandene Zähigkeit je nach der Zus. bei Tempp. zwischen +100 u. —180°. Korrosionsbeständige Cr-Stähle mit etwa 14% Cr sind bereits bei Raumtemp. spröde, während ein Ni-Stahl mit 5% Ni auch noch bei —190° zäh ist. Ni ist zur Erzielung einer guten Zähigkeit bei tiefen Tempp. ein bes. geeignetes Legierungselement für Stahl. Auch geschweißte Werkstücke aus Ni-haltigem Stahl verhalten sich in ähnlicher Weise. Es sei bes. erwähnt, daß es sich bei dem angeführten Schrifttum hauptsächlich um amerikan. u. engl. Arbeiten handelt. (Z. Ver. dtsch. Ing. **81**. 410—14. 3/4. 1937. Frankfurt a. M.) EDENS.

Colin G. Fink, *Chrom.* Während das Chrom früher nur für die Herst. von Pigmenten verwendet wurde, wird es heute hauptsächlich als Legierungsbestandteil im Stahl gebraucht, bes. im rostfreien Cr-Ni-Stahl mit 18% Cr u. 8% Ni, außerdem zum Verchromen anderer Metalle. (Sci. Monthly **45**. 253—55. Sept. 1937. New York City, Columbia University, Division of Electrochemistry.) THILO.

M. Bosshard und **H. Hug**, *Der Einfluß kleiner Zusätze von Cu, Zn, Fe und Si auf die Eigenschaften des reinen 99,9%igen Aluminiums.* An homogenisierten, heiß vorgewalzten u. kalt gewalzten Blechen von Al mit Zusätzen (bis zu 1%) von Cu, Zn, Fe u. Si untersuchen Vff. die mechan. Eigg., die elektr. Leitfähigkeit u. die Korrosionsfestigkeit im Vgl. mit reinem 99,9%ig. Al. Die elektr. Leitfähigkeit wird durch steigende Mengen an Cu rascher herabgesetzt als durch Zn u. Fe (beide etwa gleich in der Wrkg.), noch rascher durch Si, wenn 1 Stde. bei 550° geglüht wurde, während bei 24-std. Glühen auf 300° der Einfl. des Si auf die elektr. Leitfähigkeit des Al nur gering ist. Allg. nimmt die Leitfähigkeit rasch ab, bis die Zusatzelemente Mischkrystalle bilden. Vff. bestimmen die Löslichkeitsgrenzen der Zusätze. Zn scheint in Al völlig unlösl. zu sein. Die Abnahme der Dehnung ist bis zu 0,4% Si oder Cu nach Korrosionsproben unbedeutend; oberhalb dieser Grenze bewirkt die Warmbehandlung eine merkliche Kornvergröberung. Bei den Legierungen mit Fe ist kein merklicher Dehnungsverlust festzustellen. (Alluminio **6**. 157—60. Juli/Aug. 1937.) R. K. MÜLLER.

K. W. Peredelski, *Die Anwendung des Vakuumschmelzens in der Flugzeugindustrie.* Das Schmelzen u. Gießen von Mg-Legierungen im Vakuum bietet keine Schwierigkeiten u. ist vorteilhaft, weil die Anwendung von Schutzmitteln gegen die Oxydation wegfällt u. weil ein Metall mit besseren mechan. Eigg. erhalten wird. Für diese Arbeiten wird ein elektr. Induktionsofen empfohlen u. ein Vakuum höher als 1 mm Hg. (Luftfahrtind. [russ.: Awiapromyschlennost] **6**. Nr. 7/8. 51—54. 1937.) GERASSIMOFF.

Russell W. Dayton, *Theorie und Anwendung des metallurgischen Polarisationsmikroskopes.* Inhaltlich ident. mit C. **1935**. II. 912. (Trans. Amer. Inst. Min. metallurg. Engr. **117**. 119—50. 1935.) BARNICK.

R. F. Cavanagh, *Das Magnafluxprüfungsverfahren.* Inhaltlich ident. mit der C. **1937**. I. 4553 referierten Arbeit. (Boiler Maker Plate Fabricator **37**. 90—93. April 1937.) HOCHSTEIN.

Josef Pirkl und **Theodor Povsche**, *Gerät zur Feinmessung sehr großer Dehnungen.* Es wird ein Gerät zur Best. sehr großer Dehnungen (bis zu 4 mm) mit einer Genauigkeit von 0,001 mm beschrieben. Das Gerät zeichnet sich bes. dadurch aus, daß es bei einfachster Bedienung Messungen auch durch wenig geübte Hände gestattet, was in der Hauptsache auf Grund der Verwendung einer Rollenbandführung als Führungselement bei der Feinmessung möglich ist. (Mitt. techn. Versuchsamt. **25**. 4—11. 1936. Graz.) EDENS.

John M. Lessells, *Neue Gesichtspunkte zum Ermüdungs- und Kriechverhalten* Allg. Überblick über bereits gelöste u. noch offene Fragen hinsichtlich des Ermüdungs- u. Kriechverh. von Stahl u. Metallen. Bei der Behandlung der Fragen unterscheidet der Vf. zwischen einer metallurg. Seite (Herst. von Werkstoffen mit höherer Dauerstandsfestigkeit) u. einer techn. Seite (Verwendung der Dauerstandfestigkeitswerte in der Konstruktion). (Metal Progr. **32**. 257—62. Sept. 1937.) HOCHSTEIN.

—, *Luftöfen für die Durchführung von Dauerstandversuchen.* Es werden verschied. Bauarten von Dauerstandprüfeinrichtungen mit elektr. Beheizung der Proben in Luft oder Gas beschrieben. Die Berichte stammen von **F. Bollenrath**, **W. Bungardt**, **H. Cornelius**, (Deutsche Vers.-Anstalt für Luftfahrt, e. V., Berlin-Adlershof), **H. Esser** (Techn. Hochschule Aachen), **H. Kießler** (Deutsche Edelstahlwerke, A.-G., Krefeld), **A. Krisch** (Kais.-Wilh.-Inst. f. Eisenforschung, Düsseldorf), **K. Linden** (Mannesmannröhrenwerke, Huckingen), **W. Marx** (Fa. LOSENHAUSEN, A.-G., Düsseldorf), **R. Mailänder**, **W. Ruttmann** (FRIED. KRUPP A.-G., Essen), **H. Scholz** (Kohle- u. Eisenforschungsinstitut, Dortmund). — Voraussetzung für die Entw. des Luftofens war die Tatsache, daß bei der bisherigen Verwendung von Salzbadöfen eine Veränderung der Proben durch N_2-Aufnahme u. Korrosion festgestellt worden war. Da für die Durchführung von Dauerstandverss. erforderlich ist, daß die Temp. sowohl während der Prüfzeit, als auch über die ganze Länge des Probestabes möglichst gleich sein muß (Schwankungen höchstens $\pm 3^0$), sind folgende Maßnahmen ergriffen worden: 1. stärkere Beheizung der Ofenenden durch dichtere oder zusätzliche Heizwicklungen bzw. durch verschied. aufeinander abgestimmte Wicklungen; 2. weitgehende Ausfüllung des bisher vom Salzbad eingenommenen Raumes durch Ausgleichkörper, 3. Verringerung des Wärmeabflusses an den Probeenden durch Stauscheiben. (Arch. Eisenhüttenwes. **10**. 555—62. Juni 1937.) EDENS.

Walter Hengemühle und **Erich Clauß**, *Unterschiedliche Anzeigen von Rücksprunghärteprüfern.* Es sollten die Gründe für die zum Teil recht erheblichen Abweichungen bei der Härtebest. mit dem Rücksprunghärteprüfer ermittelt werden. Zu diesem Zweck wurden vergleichende Verss. mit verschied. Prüfgeräten (9 Stück Bauart SHORE mit Uhr, 3 Stück Bauart SCHUCHARDT u. SCHÜTTE, 2 Stück Bauart REINDL u. NIEBERDING) durchgeführt. Dabei wurde der Einfl. der Form der Hammerspitze, des Hammergewichtes, der Fallhöhe u. der Fallgeschwindigkeit untersucht. Die Ergebnisse sind in zahlreichen Schaubildern zusammengestellt u. ergeben die Folgerung, daß zwischen den Herstellern eine Einigung über die beschriebenen Einfl.-Größen erfolgen muß, ferner, daß es notwendig ist, die Geräte in regelmäßigen Zeitabständen mit genauen Kontrollkörpern nachzueichen. Schließlich wurden an nitrierten Proben Verss. durchgeführt, um festzustellen, inwieweit die Meßwrkg. der Rücksprunghärteprüfung über die Oberfläche der Werkstücke hinausreicht. Es zeigte sich, daß die Rücksprunghöhen um so mehr voneinander abweichen, je niedriger die Härte u. je dünner die Härteschicht ist u. zwar ergibt die Prüfung der Schichten auf härterem

Grundwerkstoffe höhere Härten als auf weicherem Grundwerkstoff. (Stahl u. Eisen **57**. 657—60. 10/6. 1937. Essen.) EDENS.

W. A. Peresslegin und **A. I. Schpagin**, *Die Herstellung von Lötrohren mit einem Flußmittel.* Herst. von Lötrohren in der russ. Industrie in Anlehnung an vom Ausland bezogene Proben. Der Sn-Geh. des Lotes, der in ausländ. Lötrohren ca. 60% betrug, wurde auf 40% bei 60% Pb gesenkt. Als Flußmittel diente geschmolzenes Kolophonium in einer Menge von ca. 4% des Lotes. Es zeigte sich, daß auch die Ausführung der Lötung durch Hand mit reinem Pb in Form einer Röhre, die mit Kolophonium gefüllt war, möglich war. Herst. u. Form von Preßmatrizen u. Berechnung des Preßdruckes (ca. 8 t) für die labormäßige Herst. von mit Kolophonium gefüllten Lötrohren. (Nonferrous Metals [russ.: Zwetnyje Metally] **12**. Nr. 1. 94—96. Jan. 1937.) HOCHSTEIN.

Francis W. Shaw, *Die Natur von polierten Oberflächen.* Die Schleifgeschwindigkeit von Schmirgel, Alundum u. Carborundum ist fast gleich. Bei Carborundum geht das Abschleifen beim Polieren etwa zweimal so schnell vor sich wie bei Schmirgel u. ca. $1^1/_4$-mal so schnell wie bei Alundum. Die Schleifgeschwindigkeit ist dem Druck proportional. Das Abschleifen beim Polieren ist umgekehrt proportional der Brinellhärte u. verhält sich bei Gußeisen, Stahl mit mittlerem C-Geh. u. Cu wie 1 : 1,27 : 2,62. Cu u. Stahl lassen sich schneller polieren als Gußeisen, jedoch behält Gußeisen besser seine Form bei. Bzn. u. Petroleum sind für das Polieren von Gußeisen die besten Schmiermittel. Maschinen- u. Schmieröl sind als Schmiermittel beim Polieren von Stahl u. Cu vorzuziehen. Während Alkohol sich nicht bes. bewährte, ergaben Terpentinöl u. besser noch Paraffin oder Autobenzin zusammen mit Carborundum gute Wirkungen. Sodawasser verhielt sich noch etwas besser als Alkohol u. Terpentinöl. Nasses Polieren geht ca. 1,2—6-mal so schnell wie trockenes. (Machinery [London] **50**. 389—92. 24/6. 1937.) HOCHSTEIN.

Max Grempe, *Oberflächenbehandlung von Magnesiumlegierungen.* Übersicht. (Z. wirtschaftl. Fertig. **41**. Nr. 8. 23—24. 15/8. 1937. Berlin.) KUTZELNIGG.

Heribert Grubitsch und **Friedrich Brückner**, *Die Reaktionen des Eisens mit flüssigem Zink.* Es wurden kastengeglühte Armcoeisenbleche nach vorherigem Beizen in ein Zn-Bad, das noch 0,002% Cd, 0,001% Pb u. 0,001% Fe enthielt, eingebracht u. die Lsg.-Geschwindigkeit des Fe bestimmt. Da die Lsg.-Geschwindiget des Fe im geschmolzenen Zn mit steigendem Fe-Geh. des Bades stark abnimmt, wird der steilere Anstieg der Löslichkeit bei Verwendung größerer Zn-Mengen u. bei hohen Tempp. erklärlich. Bei Gebrauch von Hüttenrohzink an Stelle von chem. reinem Zn wird nur eine Verschiebung der Kurve nach höheren Löslichkeiten festgestellt. Bei Tempp. unter 480 u. über 520° nähert sich die Löslichkeitskurve einer Parabel, während die Auflsg. im Temp.-Gebiet des Löslichkeitshöchstwertes verhältnisgleich mit der Zeit forschreitet, sobald eine bestimmte Tauchdauer überschritten ist. Die hiervon abweichenden Ergebnisse der Arbeit von MUSATTI u. LA FALCE werden durch die von ihnen benutzten langen Vers.-Zeiten erklärt. (Stahl u. Eisen **57**. 819—20. 22/7. 1937.) HOCHSTEIN.

G. W. Akimow und **N. D. Tomaschow**, *Theorie der elektrochemischen Polyelektrodensysteme und ihre Anwendung auf die Korrosionsprobleme. I. Potentiale der binären Systeme.* Auf Grund ihrer Vorss., die das Ziel hatten, eine theoret. begründete u. experimentell bestätigte Gesetzmäßigkeit der Arbeit der galvan. Zwei-, Drei- oder Mehrelektrodensysteme zu finden, kommen Vff. zu folgenden Ergebnissen: Die Messung des Potentials des bin. galvan. Syst. ist eine Messung des Potentialsprunges zwischen zwei Punkten der Kette, die im Kontakt mit dem Meßapp. stehen. Die Behauptungen, daß bei der Messung des Potentials eines bin. galvan. Syst. das Potential des negativeren Strukturbestandteiles oder desjenigen Bestandteiles, der mit der Vgl.-Elektrode die größte Potentialdifferenz bildet, gemessen wird, ist grundsätzlich nicht richtig. Das zu untersuchende Gesamtpotential eines bin. galvan. Syst. u. im Spezialfall das Potential der bin. heterogenen Legierung wird stets einen Wert haben, der zwischen den Potentialen der arbeitenden Anode u. Kathode liegt. Mehr oder weniger große Annäherung des zu untersuchenden Potentials zum Potential der arbeitenden Anode oder Kathode wird durch das Verhältnis zwischen den Widerständen der Anoden- u. Kathodenkette (R_K/R_A) bestimmt. Es werden Gleichungen für die Abhängigkeit des zu untersuchenden Potentials (V_{MN}) vom Verhältnis zwischen den Widerständen der Anoden- u. Kathodenteile der Kette entwickelt u. analysiert, u. gezeigt, daß in den Fällen, in denen der Kontaktpunkt im Elektrolyten (der Heber der Vgl.-Elektrode) von den zu untersuchenden galvan. Systemen im Vgl. zu dem Abstand zwischen der Anode u. Kathode

weit entfernt ist — was der Messung des Potentials einer bin. heterogenen Legierung entspricht —, das Potential nicht von der Lage des Kontaktpunktes zum Syst. abhängt, sondern nur von dem Verhältnis zwischen den Anoden- u. Kathodenflächen (F_K/F_A). Weiter werden Gleichungen der Abhängigkeit des zu untersuchenden Potentials (V_{MN}) von dem Verhältnis zwischen den Flächen der Anoden- u. Kathodenbestandteile (F_K/F_A) gleichfalls entwickelt u. analysiert. Der Einfl. der Polarisation auf die Größe des zu untersuchenden Potentials wird ermittelt u. festgestellt, daß die Nähe des Gesamtpotentials des bin. Syst. zu dem Potential des negativen Bestandteiles nur von der Annäherung des Potentials der polarisierten Kathode zum Anodenpotential abhängt, was oft in den kurzgeschlossenen Elementen zu beobachten ist. Es wird gezeigt, daß mit der Verminderung der Polarisation der arbeitenden Kathode (Vergrößerung der Sauerstoffdepolarisation oder der direkten H_2-Entw., Zunahme des Gesamtwiderstandes des Elementes, relative Vergrößerung der Kathodenfläche) das zu untersuchende Potential der Legierung positiver wird. Schließlich wird angegeben, daß die bei der Unters. des Gleichgewichtsdiagrammes zu beobachtende allmähliche Potentialveränderung der heterogenen Legierung bei der Veränderung der Zus. von dem Verhältnis der Anoden- u. Kathodenflächen an der Metalloberfläche abhängt. (Korros. u. Metallschutz **13**. 114 bis 123; J. physik. Chem. [russ.: Shurnal fisitscheskoi Chimii] **8**. 623—39. April/Mai 1937. Moskau, Forschungsinst. f. Luftfahrt-Materialunters. [WIAM].) FRANKE.

A. Portevin und **E. Herzog**, *Korrosion von Eisen und Stahl.* Erörterungsbeitrag zum Bericht von R. HADFIELD u. S. A. MAIN (C. **1936**. II. 369), worin Vff. einige Angaben über die Art des Korrosionsangriffes im Salzsprühregen, beim Wechseltauchvers. u. beim Standvers. in Meerwasser, sowie über den Einfl. der Oberfläche, der Temp., von Ni, Cr u. Cu auf die Korrosionsgeschwindigkeit machen, die im allg. mit den Vers.-Ergebnissen vorgenannter Autoren übereinstimmen. (Métaux et Corros. [2] **12** (13). 9—15. Jan. 1937.) FRANKE.

Carlos F. Hickethier, *Der Einfluß des Kupfers auf die Korrosion des Eisens.* Nach der neueren Literatur ist ein Einfl. des Cu auf die Korrosion des Fe erst bei Zusätzen über 0,1% zu bemerken; die optimale Zusatzmenge beträgt bei Fe, das der Atmosphäre u. dem Süßwasser ausgesetzt ist, 0,2%, gegenüber Meerwasser oder in Böden ist eine Schutzwrkg. des Cu nicht festzustellen. (Gac. ind. [Buenos Aires] Nr. **44**. 3 Seiten. 1936. Sep.) R. K. MÜLLER.

G. Chaudron und **E. Herzog**, *Bemerkungen zu den Arbeiten von P. Ronceray über die Korrosion des Eisens.* Erwiderung auf die C. **1937**. I. 4289 referierte Arbeit von RONCERAY. (Bull. Soc. chim. France [5] **4**. 370—71. Febr. 1937.) EDENS.

Kurt Laurell, *Rostschutzuntersuchungen an der Staatlichen Prüfanstalt.* Vf. berichtet über Vers.-Reihen, in denen Rostschutzanstriche jeweils 12 Wochen einer in jeder Woche verschied. Beanspruchungen (Bestrahlung mit Bogenlampen, Aufenthalt in feuchtigkeitsgesätt. Luft in Ggw. von CO_2 oder SO_2, Dampfbehandlung bei 70°, Abkühlung auf —15°) umfassenden Behandlung ausgesetzt wurden, um dann auf verschied. Eigg. (Farbnuance, Glanz, Härte, Haftfestigkeit, Rostbldg., sonstige Beschaffenheit der Farbschicht) geprüft zu werden. Von 12 untersuchten Schutzanstrichen hielten nur 4 der Beanspruchung stand. (Tekn. Tidskr. **67**. Nr. 28. Kemi 51—56. 10/7. 1937.) R. K. MÜLLER.

Fried. Krupp Grusonwerk Akt.-Ges., Deutschland, *Reinigung des Eisens von schwerer reduzierbaren Bestandteilen, wie Phosphor und Schwefel, beim Windfrischen.* Die Endtemp. u. -schlackenmenge wird durch Verbrennen von Fe erzielt, das mit einem Kalkzuschlag eine Ferritschlacke bildet. Es können C-haltige Materialien, bes. fester Brennstoff, zugegeben werden, so daß sich während des Verblasens C-haltige Stoffe auf dem Schlackenbad befinden. Zwecks Anreicherung von leicht oxydierbaren Metallen in einer getrennten Schlacke wird das Verblasen unterbrochen, bevor die Verbrennung des Fe in größerem Umfange einsetzt, u. die sich bis dahin gebildete Schlacke, welche an den leicht oxydierbaren Metallen angereichert ist, abgezogen. Zur Verbrennung des sich bildenden CO kann Sekundärluft oberhalb des Bades eingeleitet werden. — Die Fe-Verluste von 3—10% können aus der hoch Fe-haltigen Ferritschlacke zurückgewonnen werden. (**F. P. 814 871** vom 14/12. 1936, ausg. 1/7. 1937. D. Prior. 10/1. 1936.) HABBEL.

Giovanni Battista Crespi, Omegna, *Auskleidung für Öfen zur basischen Stahlherstellung.* Die Innenseite der Ofenwände besteht aus einer dünnen Schicht dickstückigen, mit bituminöser M. vermischten Dolomits, während der Rest der Seiten-

wände u. die Sohle aus feinstückig vermahlenem, mit bas. Fe-Schlacke vermischtem Dolomit gefertigt ist. (**It. P. 346 717** vom 19/11. 1936.) HABBEL.

Fonderies Françaises D'Aciers Spéciaux Inoxydables Fainox, Frankreich, *Aluminothermische Stahlherstellung.* Es wird eine Mischung verwendet aus 100 (kg) Fe_3O_4-Erz, 33,5 Al als handelsübliche Abfälle, 1 $Ba(NO_3)_2$, 2 BaO_2, 5,375 KNO_3 u. 1,2 CaF_2. Für Cr-haltige Stähle wird Ferro-Cr mit 0,5% C u. 70% Cr oder konz. u. gewaschenes Cr-Erz mit 53—56 Cr_2O_3 verwendet. Verf. u. Stähle haben die Bezeichnung „Fainox". — Bes. geeignet für korrosionssichere Cr- oder Cr-Ni-Stähle mit oder ohne Mo. (**F. P. 814 594** vom 6/3. 1936, ausg. 25/6. 1937.) HABBEL.

Pearson M. Payne, Denver, Col., V. St. A., *Eisenlegierungen.* Das geschmolzene Eisen wird vom Kupolofen in einen verhältnismäßig engen Aufnahmebehälter gegossen, dessen unterer Teil mit dem Boden einer Gießpfanne verbunden ist, so daß das Fe in der Pfanne hochsteigt. Vor dem Eingießen des Fe in den Aufnahmebehälter werden die Legierungszusätze zugegeben. Es wird eine gleichmäßige u. vollständige Verteilung der Legierungselemente im Fe erzielt u. ein Stahl mit vorbestimmter Zus. erhalten. (**A. P. 2 089 222** vom 1/9. 1936, ausg. 10/8. 1937.) HABBEL.

Albert Grobstein, Washington, D. C., V. St. A., *Niedrig gekohlte Eisenlegierungen,* bes. mit Cr, werden hergestellt, indem die entsprechenden Erze, z. B. Cr-Erz, in Ggw. von P oder P-haltigen Erzen u. C als Red.-Mittel geschmolzen werden. Es wird ein niedrig gekohltes, P-haltiges Ferro-Cr erhalten, welches unter P-Entfernung zu Cr-Stahl weiter verarbeitet werden kann. Das Ferro-Cr enthält z. B. weniger als 2,5% C, ein Cr-Stahl weniger als 1%, vorzugsweise weniger als 0,5% C, neben 75—99% Fe + Cr u. 0,5—25% P. Die gegossenen oder geschmiedeten Cr-P-Stähle sind korrosionssicher u. hitzebeständig. Statt Ferro-Cr können auch Ferrolegierungen mit B, W, Mo, V, Ni, U, Mn, Ta, Ti, Zr oder dgl. hergestellt werden. (**A. P. 2 087 719** vom 10/12. 1929, ausg. 20/7. 1937.) HABBEL.

Cleveland Twist Drill Co., Amerika, *Eisenlegierung* mit 0,1—0,45 (vorzugsweise 0,25—0,4) % C, 0,6—15 (2—12) % Mo u. einem W-Geh., der 2—40% des Mo-Geh. beträgt. Ferner können vorhanden sein bis 4 (vorzugsweise 0,05—1) % Mn, bis 3 (0,02 bis 2,25) % Si, bis 15 (0,2—10) % Cr, bis 5 (0,2—2,5) % V, bis 16 (bis 10) % Co u./oder bis 10 (bis 6) % Ni. Die Legierung kann geringe Gehh. an Ti, Ta, Nb, U, B, Zr, Cu, Al, As, Sn u. dgl. enthalten. Vgl. F. P. 800 098; C. **1937**. I. 1267. — Warmfest, zäh, zementier- u. nitrierbar; geeignet für Warm- u. Kaltmatrizen zur Metallverarbeitung. (**F. P. 816 596** vom 19/1. 1937, ausg. 11/8. 1937. A. Prior. 5/8. 1936.) HABBEL.

Albert Edward Shorter und **Shorter Process Comp., Ltd.**, Sheffield, *Oberflächenhärten von Werkstücken aus Eisen- und Stahllegierungen.* Die Abschreckvorr. wird während des Härtens in einem solchen Abstande von der Erhitzungsvorr. gehalten, daß jeder Teil des Werkstückes, welcher durch den Bereich der Erhitzungsvorr. wandert u. dabei auf die krit. Temp. erhitzt ist, sich unter die krit. Temp. abkühlen kann, bevor er in unmittelbare Berührung mit dem Kühlmittel kommt. Diese Maßnahme soll, bes. bei Legierungen, welche Ni, Cr, Mo oder W enthalten, die Bldg. von Rissen u. dgl. infolge zu schneller Abschreckung verhindern. (**E. P. 467 575** vom 16/12. 1935 u. 30/11. 1936, ausg. 15/7. 1937.) HENFLING.

Comp. Française pour l'Exploitation des Procédés Thomson-Houston, Frankreich, *Legierung für Bremstrommeln.* Verwendet wird ein Schnelldrehstahl, bes. ein Stahl mit 0,6% C, 18% W, 4% Cr u. 1% V, der auf 400 B.-E. gehärtet ist, oder ein Stahl mit 0,6% C, 7,5—8,5% Mo, 1,25—2% W, 3,5—4% Cr u. 1—1,25% V, der auf 500 B.-E. gehärtet ist. Als Bremsbelag wird eine Legierung gemäß Hauptpatent verwendet, in der jedoch auch Ni u. Si fehlen können, wenn dafür die Gehh. an Pb u. Zn erhöht werden; es kann also z. B. eine Legierung mit 70—85% Cu, 6—12% Pb, 4—8% Sn u. 2—4% Zn verwendet werden, die auch noch 0,6—1,5% Mn oder Al enthalten kann. — Bes. geeignet für schwere Kraftfahrzeuge. (**F. P. 47 949** vom 7/11. 1936, ausg. 23/8. 1937. A. Prior. 7/11. 1935. **Zus. zu F. P. 793 106; C. 1936. I. 4800.**) HABBEL.

Heppenstall Co., übert. von: **John A. Succop**, Pittsburgh, Pa., V. St. A., *Warmgesenke* u. sonstige Warmarbeitswerkzeuge, bestehen aus Stahl mit 0,4—0,7% C, 0,6 bis 1,25% Cr, 0,6—1% Mn, 0,3—0,8% Mo, 0,08—0,2% V u. eventuell 0,2—0,4% Si. Die Werkzeuge werden bei 870° normalisiert, bei 850° in Öl gehärtet u. bei 535—675° angelassen. (**A. P. 2 085 676** vom 26/8. 1936, ausg. 29/6. 1937.) HABBEL.

Gontermann-Peipers Akt.-Ges. für Walzenguß und Hüttenbetrieb, Siegen, *Verbundwalzen* mit martensit. weißem Mantelgefüge u. einem weicheren Kern, der martensit. Mischkrystalle in einer dem Mantelgefüge angeglichenen Menge enthält. Der

Kern kann z. B. bestehen aus 2—3,5% C, 2—5% Si, 5—15% Mn, Rest Fe. Das Mn kann teilweise durch Ni derart ersetzt werden, daß 5 Teile Mn 4 Teilen Ni entsprechen. Der Ni-Geh. beträgt vorzugsweise 0,1—8%. — Es sind nicht nur die Gesamtbeträge der Ausdehnungen von Kern u. Mantel einander angepaßt, sondern es sind auch während des ganzen Verlaufes der Abkühlung innerhalb jeder Abkühlungsstufe die Vol.-Änderungen des Kerns u. des Mantels übereinstimmend. Keine Rißbldg. bei der Abkühlung. (**E. P. 469 082** vom 16/1. 1936, ausg. 12/8. 1937. D. Prior. 16/1. 1935.) HABBEL.

Gunite Foundries Corp., Rockford, Ill., übert. von: **Duncan P. Forbes, Erwin J. Mohr** und **Fritz W. Meyer**, Rockford, Ill., V. St. A., *Bleche, Stabeisen u. dgl. aus graphitischem Eisen.* Der Ausgangswerkstoff, weißes Gußeisen mit einem Zusatz an Mitteln, welche den Zerfall des Eisencarbides beschleunigen, wird auf eine Temp. oberhalb etwa 980° erhitzt u. verwalzt u. hierauf im Temp.-Gebiete der Temperkohleausscheidung zwecks Auflsg. des restlichen Eisencarbides geglüht. Der C-Geh. beläuft sich auf etwa 1,5—2,0% u. der Geh. an C + Si beträgt über 3,10%. Der Mn-Geh. ist gleich dem doppelten Geh. an S + 0,10—0,80%. (**A. P. 2 087 766** vom 11/3. 1933, ausg. 20/7. 1937.) HENFLING.

Gunite Foundries Corp., Rockford, Ill., übert. von: **Duncan P. Forbes** und **Erwin J. Mohr**, Rockford, Ill., *Bleche, Stabeisen u. dgl. aus graphitischem Eisen.* Blöcke aus weißem Eisen werden so lange im Gebiet der Temperkohleausscheidung erhitzt, bis der größte Teil des Zementits zerlegt ist, u. hierauf bei einer Temp., bei welcher das Behandlungsgut in austenitischem Zustande vorliegt, verwalzt. Das Walzerzeugnis wird zur Vergleichmäßigung entsprechend seiner chem. Zus. wärmenachbehandelt. (**A. P. 2 087 768** vom 27/2. 1936, ausg. 20/7. 1937.) HENFLING.

Leon Silberstein, Siemianowice, Polen, *Zinkgewinnung.* Pulverisierte Zinkerze, z. B. Oxyde, Carbonate oder Silicate zerstäubt man in bes. Öfen, in welchen als Red.-Mittel Generator-, Leucht- oder Erdgas oder CO, H_2, CH_4 usw. kalt oder heiß entgegenstömen. Vorr. (**Poln. P. 24 287** vom 1/3. 1933, ausg. 17/2. 1937.) KAUTZ.

I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges., Frankfurt a. M., *Entfernen des Magnesiums aus magnesiumhaltigen Aluminiumlegierungen.* Die Legierung wird mit einem Halogen, z. B. Cl_2, bei Tempp. behandelt, die über dem F. des betreffenden Mg-Halogenids liegen, zweckmäßig bei 950—1000°. Das Cl_2 oder F_2 kann durch $AlCl_3$ oder Kryolith ersetzt werden. (**Schwed. P. 90 062** vom 8/6. 1936, ausg. 24/8. 1937. D. Prior. 30/4. 1936.) DREWS.

Linde Air Products Co., V. St. A., *Schweißmittel*, bestehend aus einem flüchtigen Alkylborat u. dem entsprechenden Alkohol, sowie einem flüchtigen Alkylsilicat, z. B. aus Methylborat, Methylalkohol unter Zusatz von 3—20% Methylsilicat. Das Mittel dekapiert energ. u. verflüchtigt sich völlig. (**F. P. 814 136** vom 27/11. 1936, ausg. 17/6. 1937. A. Prior. 24/12. 1935.) MARKHOFF.

Vulcan Alloy Corp., Delaware, übert. von: **Anthony G. de Golyer**, New York, N. Y., V. St. A., *Schweißstab* aus einer Fe-Legierung mit 0—0,75% C, 1—3,5% B, 15—25% Mo, 2—10% Ni u. 3—12% W. — Gut gießbar, nicht schmied- u. bearbeitbar; für harte, verschleiß-, schlag- u. stoßfeste Auftragsschweißungen. (**A. P. 2 087 202** vom 4/3. 1937, ausg. 13/7. 1937.) HABBEL.

Giovanni Varia, Turin, *Sparbeize.* Den Beizbädern wird *Hexamethylentetramin* zugesetzt in Mengen von 50—60 g/100 kg bei H_2SO_4-Beizbädern, u. 12—15 g/100 kg bei HCl-Beizbädern. (**It. P. 339 788** vom 14/2. 1936.) HÖGEL.

British Thomson Houston Co. Ltd., London, England, *Elektrolytische Zinküberzüge und ihre Nachbehandlung.* Nach anod. Vorbehandlung in H_2SO_4 wird Zn aus einer Lsg. von etwa 10 Unzen/Gallone NaCN, 8—10 NaOH u. 8—10 $Zn(CN)_2$ elektrolyt. abgeschieden. Änderung der Mengen an NaOH u. NaCN bewirken wesentliche Änderungen der Stromausbeute u. der Streuwirkung. Als Glanzzusatz werden 3—4 $Na_2S_2O_3$ verwendet. Stromdichte: 15—30 Amp./Quadratfuß. Zur Erzielung glänzender Oberflächen werden die Teile dann in eine Lsg. von 10—60 CrO_3, 0,5—5 Na_2SO_4 u. 0,1 bis 1 HNO_3 getaucht. (**E. P. 470 624** vom 9/3. 1937, ausg. 16/9. 1937. A. Prior. 10/3. 1936.) MARKHOFF.

Parker Rust-Proof Co., Detroit, Mich., übert. von: **Matthew Green**, Detroit, Mich., *Schutzüberzüge auf Zink.* Bei der Herst. von Schutzüberzügen auf Zn durch Phosphatlsgg. werden zur Beschleunigung der Überzugsbldg. Fe-Salze der Lsg. zugesetzt. Bei Zn-Phosphatlsgg. soll mindestens $^1/_3$—$^1/_2$-mal soviel Fe wie Zn in der Lsg. vorhanden sein, bei Mn-Phosphatlsgg. mindestens 2-mal soviel Fe wie Mn. Auch bei der Herst. von Schutzüberzügen auf Zn durch zweibas. Carbonsäuren oder Oxy-

dicarbonsäuren der aliphat. Reihe oder Carbonsäuren mit nur einer Carboxylgruppe können lösl. Fe-Verbb. als Beschleunigungsmittel zugesetzt werden. (**A. P. 2 082 950** vom 21/1. 1932, ausg. 8/6. 1937.) Högel.

Metal Finishing Research Corp., Detroit, Mich., übert. von: **Robert R. Tanner**, Highland Park, Mich., V. St. A., *Schutzüberzug für Metalle.* Die Metalloberflächen werden mit trocknenden Ölen, Harzen, Lacken in Mischung mit Lsgg., die durch Rk. mit dem Metall einen Schutzüberzug bilden (Phosphat- oder Oxalsäurelsgg.), behandelt. Beispiel: 50 Leinöl, 50 Butylalkohol, gesätt. mit $Zn(H_2PO_4)_2$ oder $Mn(H_2PO_4)_2$, $Cu(NO_3)_2$ u. $Mn(NO_3)_2$. Die Haftfähigkeit des Überzuges kann durch Erhitzen (bis 230°) verbessert werden. Ferner können der Auftragsmasse noch Pigmente zugesetzt werden. (**A. P. 2 081 160** vom 25/4. 1932, ausg. 25/5. 1937.) Högel.

Hugo Krause, Galvanotechnik ⟨Galvanostegie u. Galvanoplastik⟩. 8. erg. u. verb. Aufl. Leipzig: Jänecke. 1937. (VIII, 275 S.) 8° = Bibliothek d. ges. Technik. 261. M. 5.40.

IX. Organische Industrie.

—, *Synthetischer Campher. Die wichtigsten technischen Verfahren.* (Chem. Trade J. chem. Engr. **101**. 133—34. 13/8. 1937.) Ostertag.

Giulio Natta und **Giorgio Roberti**, Mailand, *Propionaldehyd* u. *Aceton* erhält man aus *Glucose* oder ähnlichem einfachen *Zucker* durch katalyt. Hydrierung unter erhöhtem Druck u. bei hohen Tempp. (150—380°) mit anschließender katalyt. Dehydratation der bei 150—200° sd. Fraktion des Hydrierungsproduktes. (**It. P. 345 408** vom 23/9. 1936.) König.

I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges., Frankfurt a. M., *Herstellung von Kondensationsprodukten*, indem man Olefinpolymerisationsprodd. olefin. Natur mit α,β-ungesätt. aliphat. Dicarbonsäureanhydriden oder mit Verbb., die unter Rk.-Bedingungen in solche Anhydride übergehen, vorzugsweise in Ggw. eines inerten Lösungsm. kondensiert. Z. B. wird eine Mischung von 1100 (Teilen) eines *Propylenpolymerisates* vom Siedebereich 120—125°/12 mm, das hauptsächlich aus *Pentadecylen* besteht, u. 200 *Maleinsäureanhydrid* (I) in einem Druckgefäß mehrere Stdn. auf 220—225° erhitzt. Beim Aufarbeiten des Rk.-Gemisches erhält man ein gelbes Öl, das zwischen 195 u. 215° bei 4 mm destilliert. Das Öl weist folgende Kennzahlen auf: VZ. 332, JZ. 81, Mol.-Gew. 307. Diese Kennzahlen entsprechen fast denen des *Pentadecylenbernsteinsäureanhydrids* der Formel $C_{19}H_{32}O_3$. Aus I u. einem *Isodecylenpolymerisat* ($Kp._{15}$ 180—200°) wird ein Rk.-Prod., das einen $Kp._2$ 220—245° hat, erhalten. Es entspricht der Formel $C_{28}H_{50}O_3$. Bei der Kondensation eines *Nonylenpolymerisates* ($Kp._{12}$ 155—165°) mit I erhält man ein Öl vom $Kp._2$ 210—228°, es entspricht der Formel $C_{22}H_{38}O_3$. Ein Propylenpolymerisat, Kp. 130—140° u. hauptsächlich aus Nonylenisomeren bestehend, mit I in Bzl. im Rührautoklaven 90 Min. auf 215—220° erhitzt, ergibt ein Öl vom $Kp._{12}$ 170—195° u. Mol.-Gew. 224. Formel gemäß Analyse: $C_{13}H_{20}O_3$. Aus einem Propylenpolymerisationsprod., Kp. 185—195°, das hauptsächlich aus Isododecylen besteht, u. I erhält man eine braune M., deren wesentlichster Bestandteil ein Öl mit einem $Kp._{12}$ 180—200° ist, es entspricht der Formel $C_{16}H_{26}O_3$ u. ist wahrscheinlich *Isododecylenbernsteinsäureanhydrid.* Die Olefinpolymerisate werden nach den Verff. der F. P. 790 945; C. **1936**. II. 568 u. F. P. 793 226; C. **1936**. II. 2017 erhalten. Als Säureanhydride kommen auch die Anhydride der *Fumarsäure, Citracon-, Itacon-* u. *Mesaconsäure* in Betracht. Es kann auch in Ggw. von Katalysatoren gearbeitet werden. (**It. P. 339 525** vom 10/2. 1936. D. Prior. 13/7. 1935.) Gante.

Gesellschaft für chemische Industrie in Basel, Basel, Schweiz, *Herstellung neuer Amidine* durch Umsetzung von Nitrilen, Amiden oder Thioamiden von Aryloxyfettsäureverbb. zu den entsprechenden, im Amidinstickstoff substituierten Amidinen nach dem Verf. des Hauptpatents. Z. B. schüttelt man 21,5 Teile *Chlorhydrat des Phenoxyacetimidoäthers* (hergestellt aus Phenoxyacetonitril, A. u. HCl) mit einer Lsg. von 12 *β-Phenyläthylamin* (III) in Alkohol. Nachdem man die Lsg. eine Zeitlang hat stehen lassen, wird sie konzentriert. Das Chlorhydrat des *Phenoxyäthenyl-β-phenyläthylamidins* der Formel I scheidet sich in Form eines farblosen, in W. leicht lösl. Krystallpulvers ab. F. 201—203°. An Stelle von III kann auch *Phenyläthyl-N-methylamin, Piperidin* oder *Piperidinäthylamin* angewendet werden. Aus *Phenoxybutyrimidoätherchlorhydrat* u. *Di-n-butylamin* (IV) in alkoh. Lsg. wird das *Chlorhydrat des γ-Phenoxy-n-butenyldi-n-butylamidins* der Formel II erhalten. F. 117—118°. Es

I $C_6H_5OCH_2 \cdot C \leqslant^{NH \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot C_6H_5}_{NH \cdot HCl}$ II $C_6H_5O \cdot CH_2 \cdot CH_2CH_2 \cdot C \leqslant^{NH \cdot HCl}_{N(C_4H_9)_2}$ können auch andere Amine, z. B. Diäthylamin, Methyläthylamin, Benzylamin oder Diäthylaminoäthylamin an Stelle von IV angewendet werden. (**F. P. 47 476** vom 18/6. 1936, ausg. 22/5. 1937. Schwz. Prior. 21/6. 1935. **Zus. zu F. P. 809 978; C. 1937. II. 1663.**) Gante.

Monsanto Chemical Co., Del., übert. von: **Russell L. Jenkins**, Anniston, Ala., V. St. A., *Molekülverbindungen aus 4-Aminodiphenyl* (I) *und Monooxydiphenylen.* Man mischt I mit *2-, 3-* oder *4-Oxydiphenyl* zusammen u. schm. die Mischung. Man kann auch Lsgg. der Ausgangsstoffe vermengen u. die Prodd. ausfällen. — *Zusätze zu Gummi, Gasolin* usw. (**A. P. 2 084 034** vom 9/11. 1934, ausg. 15/6. 1937.) Donle.

Gesellschaft für Chemische Industrie in Basel, Basel, Schweiz. *Imidazolverbindung. N-Methyl-μ-n-undecylbenzimidazol* wird mit sulfonierend wirkenden Mitteln behandelt. Das Prod. bildet in Form seines Alkalisalzes eine helle M., die sich in W. zu einer klaren, stark schäumenden Lsg. von ausgezeichneter Wasch-, Netz- u. Dispergierkraft löst. — Verwendung bei der Herst. von *Zahnpasten u. Schaumlöschmitteln.* (**Schwz. P. 190 717** vom 30/4. 1936, ausg. 16/7. 1937.) Donle.

Fritz Arndt, Istanbul-Ortaköy, Türkei, und **Bernhard Eistert**, Mannheim, *Überführung von Carbonsäuren, die im Molekül heterocyclische Ringe enthalten, in ihre nächsthöheren Homologen bzw. deren Abkömmlinge*, dad. gek., daß man die Halogenide der Säuren mit *Diazomethan* (I) zu den entsprechenden Diazoketonen umsetzt u. letztere, gegebenenfalls in Ggw. von Katalysatoren, mit OH- oder NH_2-Gruppen enthaltenden Verbb. umsetzt. — 12,5 (Teile) *1-Methylpyrrol-2-carbonsäure* mit 30 $SOCl_2$ bis zur Beendigung der HCl-Entw. auf 50—60° erwärmen, $SOCl_2$ abdampfen, das entstandene Säurechlorid in eine Dioxanlsg. von 10 I eintragen. Unter N-Entw. entsteht *1-Methylpyrryl-2-diazomethylketon.* Man fügt nach 1 Stde. 100 A. hinzu, erhitzt in Ggw. von etwas Pt im Druckgefäß $1^1/_2$ Stdn. auf 180°, dampft A. u. Dioxan ab. *Äthylester der 1-Methylpyrrol-2-essigsäure*, hieraus *freie Säure*, F. 113°. Ähnlich erhält man aus *Brenzschleimsäure Furylessigsäureäthylester*, $Kp._{10-11}$ 80—85°, u. *Furyl-2-essigsäure*, F. 67°. Das Chlorid dieser Säure kann bei nochmaliger Anwendung des Verf. in *2-(Furyl-2)-propionsäure*, F. 55—58°, übergeführt werden. Aus *Chinaldinsäurechlorid* erhält man *Chinolin-2-essigsäureäthylester*, F. 97°; aus *Piperonylsäurechlorid* über *Piperonyldiazomethylketon* in Ggw. von NH_3 *Homopiperonylsäureamid*, F. 173°, in Ggw. von *Homopiperonylamin Homopiperonylsäurehomopiperonylamid*, F. 119°; aus *Thiophen-2-carbonsäurechlorid* über *Thienyl-2-diazomethylketon Thienyl-2-essigsäure*, F. 75—76°, aus *2-Oxotetrahydrofuran-5-carbonsäure 2-Oxotetrahydrofuryl-5-essigsäure*; aus *Chinolin-2-carbonsäurechlorid Chinolin-2-essigsäure*, F. 270°; aus *1,9-Thiazolanthron-2-carbonsäure* bzw. ihrem *Chlorid* (F. 228°, Zers.) in Ggw. von *Anilin, 1,9-Thiazolanthronyl-2-acetanilid.* — Zwischenprodd. bei der Herst. von *pharmazeut. Prodd.* u. *Farbstoffen.* (**D. R. P. 650 706** Kl. 12p vom 25/3. 1933, ausg. 30/9. 1937.) Donle.

Sharp & Dohme, Inc., übert. von: **Ellis Miller**, Philadelphia, Pa., und **Walter H. Hartung**, Lansdowne, Pa., V. St. A., *Alkylbrenzcatechinketone* durch Erhitzen eines *Guajacolesters* mit $AlCl_3$ in einem inerten Lösungsm., Abdest. des Lösungsm. u. Erhitzen auf eine Temp. vorzugsweise unter 150°. Z. B. wird *Brenzcatechin* (I) geschmolzen, ein *Acylchlorid* zugegeben, dem Rk.-Prod. eine Suspension von wasserfreiem $AlCl_3$ in CS_2 hinzugefügt, kräftig unter Rückfluß gekocht, das CS_2 abdest., auf eine Temp. nahe bei, aber unter 150° erhitzt, abgekühlt u. das Rk.-Gemisch durch Hinzufügen von verd. HCl zersetzt. Es kann ferner eine Mischung von *Brenzcatechindiester* u. I bereitet werden. Diese Mischung wird sodann zu einer Suspension von wasserfreiem $AlCl_3$ in CS_2 hinzugegeben, unter Rückfluß gekocht, das Lösungsm. abdest., die Mischung auf eine Temp. von etwa (aber unter) 150° erhitzt u. schließlich durch Hinzufügen von verd. HCl zersetzt. Auf diese Weise können z. B. dargestellt werden: I-*Propylketon*, F. 139°; I-*Butylketon*, F. 97°; I-*Isobutylketon*, F. 106—107°; I-*Amylketon*, F. 93,8°; I-*Isoamylketon*, F. 73—73,5°; I-*Hexylketon*, F. 78—79°; I-*Heptylketon*, F. 95,5—96°. (**A. P. 2 078 205** vom 15/6. 1935, ausg. 20/4. 1937.) Gante.

X. Färberei. Organische Farbstoffe.

Glassmann jr., *Methoden und Einrichtungen, um bei Färbeprozessen die größte Gleichmäßigkeit der Farbe und die vollständige Mustergleichheit zu erreichen.* Exakte Einhaltung bestimmter p_H-Grenzen gewährleistet beste Farbgleichheit. Näheres im Original. (Tinctoria **1937**. 171—73. Mai.) Grimme.

F. Pancirolli, *Aminocellulose und Aminostärke.* Als Ausgangsmaterial für die Aminocellulosen diente Alkalicellulose, hergestellt durch Behandeln von Cellulose mit NaOH u. Auswaschen des Rk.-Prod. mit Äthylalkohol. Die Alkalicellulose wurde darauf mit einer alkoh. 20%ig. p-Nitrobenzylchloridlsg. 8—10 Stdn. lang unter Rückfluß in Ggw. von Li_2CO_3 in geringem Überschuß gekocht u. dann mit A. u. Aceton chloridfrei gewaschen. Nach Red. durch Kochen mit $NaHSO_3$ wurde diazotiert u. mit verschied. Naphtholen gekuppelt. Man erhält so eine Reihe gefärbter Fasern, u. zwar mit β-Naphthol orangefarbene, mit Naphthol AS violettstichig rote, mit Naphthol AS-ITR rote u. mit Naphthol AS-LB braune. — Ähnliche Prodd., sogenannte „Farbstärken" ließen sich aus Alkalistärke herstellen. Stärke wurde mit wenig 2%ig. NaOH durchgearbeitet, dann in A. gegossen. Die ausgeschiedene M. wurde in wenig W. gelöst, erneut mit A. ausgefällt u. getrocknet. Weiterverarbeitung wie oben mit p-Nitrobenzylchlorid usw. Die reine Aminostärke enthielt nach der Analyse 0,33% N, entsprechend ca. 1 Aminogruppe auf 24 $C_6H_{10}O_5$-Gruppen. (Boll. Reparto Fibre tess. veget. R. Staz. sperim. Ind. Carta Fibre tess. veget. **32**. 314—16. Juni 1937.) Grimme.

R. O. Hall, *Die Faserstruktur in ihrer Beziehung zur Pelzfärberei.* Für gewisse Arten unegaler Färbungen leitet Vf. die Ursachen aus der Struktur der tier. Faser ab, dabei die aus den physikal. Eigg. der Elemente des Haares sich ergebenden opt. Verhältnisse u. die Unterschiede in der Makrostruktur gleichzeitig verarbeiteter Fasern berücksichtigend. — Mikrophotographien. (J. Soc. Dyers Colourists **53**. 341—44. Sept. 1937.) Maurach.

Mallin, *Der Blaudruck.* Ausführung von blauem Zeugdruck mit Indigo. Es handelt sich um Reservedruck, bei dem das Muster durch eine für den Farbstoff undurchdringliche M. (sogenanntes Weißpapp) abgedeckt wird. (Z. Dtschl. Buchdrucker verwandte Gewerbe **49**. 752—54. 12/10. 1937.) Scheifele.

Louis Diserens, *Fortschritte in der Anwendung der Küpenfarbstoffe.* Übersicht an Hand der Literatur über die Verff. zur Herst. von Farbstoffpasten u. -pulvern, sowie über die Färbe- u. Druckmethoden mit Küpenfarbstoffen nebst Besprechung u. tabellar. Zusammenstellung der chem. Textil- u. Färbereihilfsmittel. (Teintex **2**. 341—55. 407—19. 475—92. 5/8. 1937.) Maurach.

James L. Boyle, *Lösliche metallhaltige Farbstoffderivate.* Elementare Einführung in Wesen, Darst. u. Verwendung der Beizen- u. Chromierfarbstoffe, bes. des Neolansortiments. (Ind. Chemist chem. Manufacturer **13**. 201—02. Mai 1937.) Maurach.

René Toussaint und **J. Pinte**, *Bestimmung der Lichtechtheit von Farben und Farbstoffen.* Vff. beschreiben eine Meth. zur exakten Best. der Lichtechtheit von Farbstoffen, darin bestehend, daß der unter Kontrolle eines Insolameters durch Belichtung der Ausfärbung im Freien bewirkte Entfärbungseffekt mittels eines Photocolorimeters besonderer Bauart gemessen wird. Die graph. ausgewertete Abweichung der Spektralkurve des belichteten von der Kurve des unbelichteten Farbstoffes ergibt die Maßzahl der Lichtechtheit. Durch Multiplikation mit einem Koeff. können die so erhaltenen Werte für die absol. Entfärbung mit der scheinbaren in Einklang gebracht werden. (Österr. Chemiker-Ztg. **40**. 266—68. 5/6. 1937. Roubaix, Labor. d. Handelskammer.) Maurach.

Willet F. Whitmore und **Anthony Revukas**, *Katalytische Reduktion einiger Azoverbindungen und Verwendung des Verfahrens zur Identifizierung von Azofarbstoffen.* Es wurde gefunden, daß Azofarbstoffe in Ggw. von Raneynickel (C. **1933**. I. 179) durch H_2 von 1—4 at Druck bei Raumtemp. so vollständig unter Bldg. von Aminen red. werden, daß die Meth. zur Analyse von Farbstoffen Verwendung finden kann. — Als Lösungsm. dient W. oder verd. Lauge; Säure verhindert die Hydrierung. Die in 125 ccm des Lösungsm. lösl. Menge Farbstoff wird mit 3—5 g Raneynickel pro 0,01 Mol. Substanz unter H_2 von 1—4 at Druck bei Raumtemp. bis zur Beendigung der H_2-Aufnahme geschüttelt (ca. 1 Stde.). Die verbrauchte H_2-Menge kann als Maß für die Reinheit des Farbstoffes dienen. Nach Filtration werden die Amine aus der Lsg. durch Ausschütteln mit Äthyläther bzw. Fällen mit HCl isoliert. Zur Analyse sind ca. 10 g Substanz erforderlich. (J. Amer. chem. Soc. **59**. 1500—03. Aug. 1937. Brooklyn, Polytechn. Inst.) Maurach.

I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges., Frankfurt a. M., *Capillaraktive Mittel*, bestehend aus Glykol- oder Polyglykoläthern v. isocycl. Oxyverbb., die im Kern durch mindestens einen aliphat., araliphat., aromat. oder cycloaliphat. Rest mit mindestens 4 C-Atomen substituiert sind, u. deren freie OH-Gruppen gegebenenfalls mit reaktions-

fähigen Verbb. umgesetzt sind. Die Prodd. eignen sich je nach der Länge der Polyglykolkette u. dem dadurch bedingten Grad der Wasserlöslichkeit als *Netz-, Dispergier-, Emulgier-, Wasch- Reinigungs-* u. *Schaummittel.* Auch zum *Schmälzen* von Wolle lassen sie sich verwenden. Geeignete Äther sind z. B.: *Isooctylphenylpolyglykoläther* mit einem aus 10 Mol Glykol (I) bestehenden Polyglykolrest, *p-Isohexyl-o-chlorphenylpolyglykoläther* mit etwa 7—8 Mol I, *Isododecylphenylpolyglykoläther* mit 14 Mol Äthylenoxyd, ferner Polyglykoläther von *Dodecylnaphtholen, Isooctylresorcin, Benzylphenolen, p-Oxylaurophenon.* Die Prodd. können zusammen mit anderen oberflächenaktiven Sulfonierungsprodd., z. B. *Fettalkoholsulfonate,* aliphat. oder aromat. *Sulfonsäuren, Türkischrotöle, Fettsäurekondensationsprodd.,* ferner mit *Eiweißabbauprodd.,* mit Umsetzungsprodd. von Fettsäurechloriden mit Sarkosin, *Weinsäure, Alkalipyrophosphaten, Metaphosphaten,* anorgan. Salzen, wie *Soda, Wasserglas,* Na_2SO_4, *NaCl,* mit *Bleichmitteln* oder *Enzymen* verwendet werden. Ein geeignetes Waschmittel besteht z. B. aus 6 (Teilen) des Umsetzungsprod. aus 1 Mol Isooctylphenol u. 12 Mol Äthylenoxyd, 4 butylnaphthalinsulfonsaurem Na, 32 calcinierter Soda, 13 calciniertem Na-Pyrophosphat, 5 Na-Silicat, 7 Na-Perborat, 2 Bittersalz, 22 Na_2SO_4 u. 9 Krystallwasser. (**It. P. 346 095** vom 19/11. 1936. D. Prior. 19/11. 1935.) Schwechten.

Oranienburger Chemische Fabrik Akt.-Ges., Oranienburg (Erfinder: **Arno Russe**, Oranienburg), *Gewinnung von kondensierten organischen Sulfonsäuren* mit wenigstens 10 C-Atomen bzw. deren Salzen, dad. gek., daß man *Pyrosulfurylchlorid* (I) als Kondensierungs- u. Sulfonierungsmittel auf Gemische von Neutralfetten, Fettsäuren, Fettalkoholen, Wachsen, Harzen u. Naphthensäuren mit Phenolen oder Alkoholen, Ketonen, Carbonsäuren, deren Anhydriden oder Chloriden aliphat., aromat. oder hydroaromat. Natur einwirken läßt. Die Verwendung von I soll gegenüber der von $ClSO_3H$ oder Oleum den Vorteil der besseren Handhabung derselben u. der helleren Farbe u. der besseren Beständigkeit u. Kapillaraktivität der Prodd. bieten. — Z. B. wird eine homogene Mischung von 33 *Ricinusöl* u. 20 *Essigsäureanhydrid* mit 30 I bei ca. 30° sulfoniert. Nach Auswaschen mit Salzlsg. wird letztere abgezogen u. mit NaOH oder NH_3 zu einem Öl neutralisiert. — Desgleichen neutralisiertes Prod. aus I mit einem *Tallöl-Monochloressigsäuregemisch* bei ca. 40°. — Neutralisiertes Prod. aus I mit einem *Cetylalkohol-Kresolgemisch* bei 50°. (**D. R. P. 649 323** Kl. 12 o vom 17/9. 1933, ausg. 30/8. 1937.) Eben.

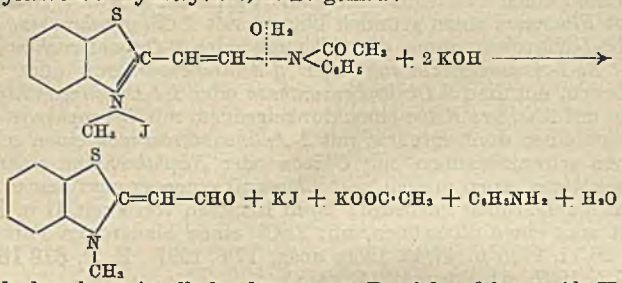
General Aniline Works, Inc., New York, N. Y., V. St. A., übert. von: **Karl Daimler** und **Carl Platz**, Frankfurt a. M., *Substituierte Betaine* der nebenst. allg. Formel, worin ein R einen aliphat. Rest mit mindestens 6 C-Atomen u. die anderen R aliphat., aliphat.-aromat. oder aromat. Reste bedeuten erhält man durch Rk. von tert. Aminen mit Halogencarbonsäuren. Als tert. Amine eignen sich: *Trimethyl-* (I), *Triäthyl-, Triäthanol-, Trihexyl-, Hexyldimethyl-, Dodecyldimethyl-, Dodecyldibutyl-, Dodecylmethylbenzyl-* (II), *Hexadecyldioxyäthyl-, Octadecenyldimethylamin, Tetradecyläthylanilin, techn. Mischungen von aus natürlichen Fettsäuremischungen (Palmkern-, Cocosnuß-, Fischöl) erhältlichen Aminen.* Geeignete Säuren sind z. B.: *Chloressig-β-chlorpropion-* (III), *β-Chlorbutter-, 10-Bromstearinsäure* (IV). Man kann die Prodd. auch dadurch erhalten, daß man COOH-Gruppen enthaltende Amine am N-Atom alkyliert; so kann man z. B. *Dodecylaminoessigsäure* mit *Dimethylsulfat* oder CH_3Cl behandeln. An Betainen sind genannt: das *Betain, das man durch Rk. von chloressigsaurem Na* (V) *mit einem auf folgende Weise gewonnenen Amin erhält: Cocosnuß- oder Palmkernölfettsäure wird in das Nitril übergeführt, das Nitril zum Amin red., das Amin tert. gemacht; Betain aus* V *u. Oxypropylmethyldodecylamin; Betain aus chloressigsaurem K u. dem aus gehärteter Fischölfettsäure* (JZ. 60) *über das Nitril erhältlichen Amin, das anschließend noch methyliert wurde; Betain* aus II u. III; *Betain* aus I u. IV. — 94,5 (Teile) *Chloressigsäure* in 36 W. verteilen, mit einer Lsg. von 40 NaOH in 36 W. neutralisieren, 213 *Dodecyldimethylamin* zufügen, die M. einige Stdn. auf 70—80° erhitzen. Durchscheinende, pastenartige M., in W. klar löslich. Das Prod. kann getrocknet werden; man kann es auch mit etwas A. verflüssigen, so daß man eine ca. 35%ig. Lsg. erhält. — *Textil-, Färbereihilfsmittel.* (**A. P. 2 082 275** vom 22/4. 1935, ausg. 1/6. 1937. D. Prior. 26/4. 1934.) Donle.

$$(R)_3 : N \cdot R \cdot C = O \quad (\text{O})$$

British Celanese Ltd., London, *Farbstoffpräparate für Acetatseide.* Man mischt eine wss. Paste eines Acetatseidefarbstoffs, die den Farbstoff in feinster Verteilung enthält, mit einem wasserlösl. natürlichen Gummi u. mahlt das Gemisch. — Z. B. werden 25 Teile *1-Methylaminoanthrachinon* 24 Stdn. mit 69 Teilen W. vermahlen. Zu der

Paste werden 31 Teile eines Gemisches aus 80 Teilen Schiras- u. 20 Teilen Britischgummi gegeben. Das Gemisch wird in einer Kugelmühle 24 Stdn. zu einer gleichmäßigen Paste vermahlen, in der sich der Farbstoff auch bei längerer Aufbewahrung nicht absetzt oder zusammenballt. Sie wird zum Drucken von *Acetatkunstseide* verwendet u. liefert scharf stehende Drucke. (**E. P. 466 298** vom 7/2. 1936, ausg. 24/6. 1937. A. Prior. 9/2. 1935.) SCHMALZ.

Kodak Ltd., London, England, *Farbstoffzwischenprodukte.* Arylamino- oder Acylarylaminovinylverbb. von quaternären Salzen von heterocycl. Verbb., die z. B. der Benzothiazol-, Naphthathiazol-, Benzoselenazol-, Chinolin-, Benzoxazol-, Thiazol-, Thiazolin-, Indolenin-, Benzochinolinreihe angehören, werden in wss.-alkoh. Lsg. zu Formylmethylenverbb. hydrolysiert, z. B. gemäß:



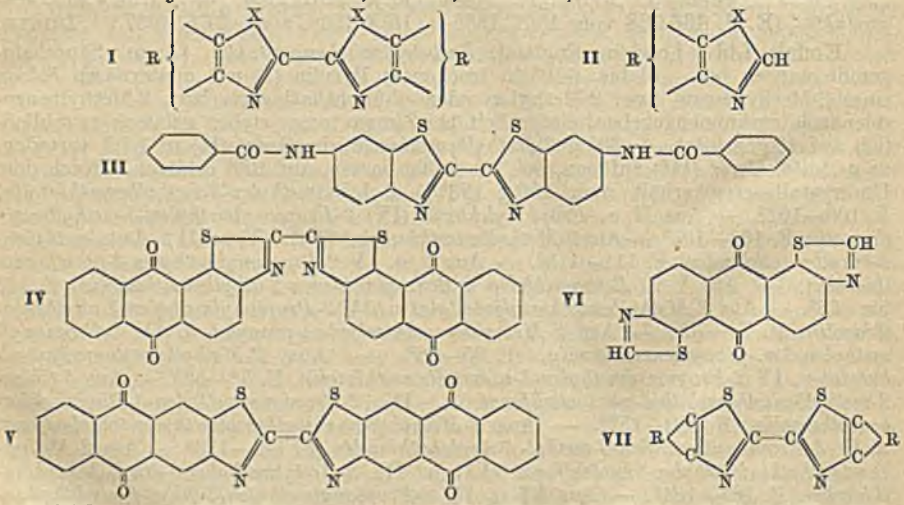
Die Hydrolyse kann in alkal. oder saurem Bereich erfolgen. Als Hydrolysierungsmittel kann man z. B. NaOH, KOH, Na-, K-Carbonate, HCl, H_2SO_4, $CCl_3 \cdot COOH$, sauer reagierende anorgan. Salze verwenden. — 4,4 (Teile) *2-β-Acetanilinovinylbenzothiazoljodmethylat* in 25 absol. A. suspendieren, eine konz. wss. Lsg. von 1,7 KOH zufügen, einige Stdn. zum Sieden erhitzen. *2-Formylmethylen-3-methylbenzothiazolin.* — Aus *2-β-Anilinovinyl-β-naphthathiazoljodäthylat* (hergestellt durch Zusammenschmelzen von *2-Methyl-β-naphthathiazol* u. *Diphenylformamidin*) mit NaOH *2-Formylmethylen-3-äthyl-β-naphthathiazolin,* F. 157—160°. — Aus *2-β-Anilinovinylchinolinjodmethylat 2-Formylmethylen-1-methyl-1,2-dihydrochinolin,* F. 87—90°. — Aus *2-β-Acetanilinovinylbenzoxazoljodäthylat 2-Formylmethylen-3-äthylbenzoxazolin.* — *Farbstoffzwischenprodukte.* (**E. P. 466 268** vom 15/8. 1935 u. 15/9. 1936, ausg. 24/6. 1937.) DONLE.

Kodak Ltd., London, England, *Farbstoffzwischenprodukte.* Organ. Säurehalogenide werden bei —10 bis +10° in trockenem Pyridin (I) mit quaternären Salzen eines 2-Methylbenzo- bzw. 2-Methyl-α- oder -β-naphthathiazols bzw. 2-Methylbenzoselenazols zusammengegeben, einige Zeit bei Zimmertemp. stehen gelassen u. schließlich auf 100° erhitzt. — 335 g *2-Methylbenzothiazoljodmethylat* (II) in 1 l I verteilen, 98 g *Acetylchlorid* (III) zufügen, bei 10° stehen lassen, auf 100° erhitzen. Nach dem Umkrystallisieren erhält man 150 g (73%) *2-Acetylmethylen-3-methylbenzothiazolin,* F. 160—162°. — Aus II u. *Propionylchlorid* (IV) *2-Propionylmethylen-3-methylbenzothiazolin,* F. 102—103°. — Aus *2-Methylbenzothiazoljodäthylat* (V) u. III *2-Acetylmethylen-3-äthylbenzothiazolin,* F. 111—113°. — Aus V u. IV *2-Propionylmethylen-3-äthylbenzothiazolin.* — Aus V u. *Benzoylchlorid 2-Benzoylmethylen-3-äthylbenzothiazolin,* F. 123 bis 125°. — Aus *2-Methylbenzothiazoljodallylat* u. IV *2-Propionylmethylen-3-allylbenzothiazolin,* F. 75—76°. — Aus *2-Methylbenzothiazoljod-n.-propylat* u. IV *2-Propionylmethylen-3-n.-propylbenzothiazolin,* F. 95—96°. — Aus *2-Methylbenzothiazoljod-n.-butylat* u. IV *2-Propionylmethylen-3-n.-butylbenzothiazolin,* F. 58—59°. — Aus *5-Chlor-2-methylbenzothiazoläthyl-p-toluolsulfonat* u. IV *2-Propionylmethylen-3-äthyl-5-chlorbenzothiazolin,* F. 150—152°. — Aus *2-Methyl-β-naphthathiazolmethyl-p-toluolsulfonat* u. IV *2-Propionylmethylen-3-methyl-β-naphthathiazolin,* F. 172—173°. — Aus *2-Methyl-β-naphthathiazoläthyl-p-toluolsulfonat* (VI) u. III *2-Acetylmethylen-3-äthyl-β-naphthathiazolin,* F. 182—184°. — Aus VI u. IV *2-Propionylmethylen-3-äthyl-β-naphthathiazolin,* F. 119—120°. — Aus *2-Methylbenzoselenazoljodäthylat* (VII) u. III *2-Acetylmethylen-3-äthylbenzoselenazolin,* F. 99—100°. — Aus VII u. IV *2-Propionylmethylen-3-äthylbenzoselenazolin,* F. 67—68°. — Aus *2-Methylbenzothiazoläthyl-p-toluolsulfonat* (VIII) u. *Trichloracetylchlorid 2-Trichloracetylmethylen-3-äthylbenzothiazolin,* F. 139 bis 141°. — Aus VIII u. *Lauroylchlorid 2-Lauroylmethylen-3-äthylbenzothiazolin,* F. 59 bis 61°. — Aus VIII u. *Furoylchlorid 2-Furoylmethylen-3-äthylbenzothiazolin,* F. 150 bis 152°. — Aus VIII u. *m-Nitrobenzoylchlorid 2-(m-Nitrobenzoyl)-methylenbenzothiazolin,*

F. 239—240°. An Säurechloriden sind noch genannt: *Crotonyl-, Phenylacetyl-, Cinnamoylchlorid.* (**E. P. 466 269** vom 15/8. 1935 u. 15/9. 1936, ausg. 24/6. 1937.) DONLE.

I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges., Frankfurt a. M., *Farbstoffe.* Diamide oder Dinitrile aromat. o-Dicarbonsäuren oder Gemische der entsprechenden o-Dichlor- oder o-Chlorcyanverbb. mit Cu-Cyaniden erhitzt man mit Verbb. mit Ketongruppen in Ggw. von Kondensationsmitteln des FRIEDEL-CRAFTS-Typ. Die Farbstoffe sind teils Pigmente u., sofern sie verküpbare Gruppen enthalten, Küpenfarbstoffe. Durch Sulfonieren erhält man Sulfonsäuren, die zur Herst. von Farblacken dienen. Eine Mischung von *Benzanthron* (I), $AlCl_3$ u. *Phthalsäuredinitril* (II) erhitzt man auf 130° u. nach dem Schwächerwerden der Rk. allmählich auf 200°, nach 3 Stdn. kühlt man u. zers. mit Eis; man erhält einen sehr lichtechten lebhaft grünen Farbstoff. In analoger Weise erhält man mit *Fluorenon* einen grünlich blauen, mit *1-Chloranthrachinon* einen graublauen, mit *Bz-1-Nitrobenzanthron* oder *Benzoin* oder *2-Oxyanthrachinon* einen olivfarbenen mit *Bz-1-Aminobenzanthron* oder *6-Aminobenzanthron* oder *Benzil* einen *dunkelolive*farbenen, mit *Bz-1,6-Dinitrobenzanthron* oder *1,4-Diaminoanthrachinon* einen braunvioletten, mit *Michlers Keton* einen dunkelgrünen, mit *Benzophenon* einen blauen, mit *Anthrachinon* einen dunkelgrauen, mit *1-Aminoanthrachinon* einen schwarzblauen, mit *Isatin* einen schwarzbraunen, mit *Chinon* oder *Naphthochinon* einen olivgrünen, mit *Phenanthrenchinon* einen grauen, mit *Chloranil* einen graugrünen u. mit *6-Chlorbenzanthron* einen gelbgrünen Farbstoff. Beim Erhitzen von I mit II u. $FeCl_3$ auf 230 bis 250° erhält man einen olivgrünen, mit $ZnCl_2$ einen blaugrünen Farbstoff. (**E. P. 466 194** vom 20/11. 1935 u. 17/11. 1936, ausg. 17/6. 1937. **F. P. 813 180** vom 7/11. 1936, ausg. 27/5. 1937. D. Prior. 12/11. 1935.) FRANZ.

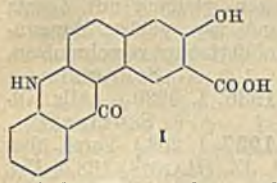
I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges., Frankfurt a. M. (Erfinder: **Werner Zerweck** und **Emil Schwamberger**, Frankfurt a. M.-Fechenheim), *Verbindungen der Azolreihen* der allg. Zus. I, worin X gleich O, S oder NY (Y gleich H, Alkyl, Aralkyl, Aryl) u. R der Rest eines dem Azolring angegliederten aromat. Ringsystems. Verbb. der allg. Zus. II, worin X, Y u. R die obige Bedeutung haben, werden für sich oder in einem organ. Lösungsm. mit einem Cu-Salz einer organ. Säure erhitzt. — 12 (Teile) *Benzothiazol* u. 5 *buttersaures Cu* 10 Min. am Rückfluß kochen, abkühlen, mit A. verdünnen, Nd. waschen, aus Chlorbenzol umkrystallisieren. *2,2'-Bisbenzothiazolyl*, F. 305—306°. — Aus *6-Benzoylaminobenzothiazol*, F. 167°, Verb. III, F. > 360°. — Aus *Benzoxazol*



2,2'-Bisbenzoxazolyl, F. 260°. — Aus *Anthrachinon-1,2-(N)-thiazol* Verb. IV; färbt Baumwolle aus violetter Küpe grünstichiggelb. — Aus *Anthrachinon-2,3-(N)-thiazol* Verb. V, braunrote Küpe. — Aus VI ein aus violetter Küpe gelbbraun färbendes Produkt. — Aus dem *Prod., das man aus Anthrachinon-1,2-(N)-thiazol durch Benzanthronisierung mit Glycerin in H_2SO_4 erhält* u. das anscheinend ein Gemisch von isomeren Benzanthronthiazolen darstellt, Verb. VII, worin R ein Benzanthronsyst., das in der 7-(N)-8- oder 6-(N)-5- oder 3-(N)-4-Stellung mit dem Thiazolring kondensiert ist. In der Hydrosulfit-

küpe unlöslich. — Ersetzt man das Benzanthronthiazol durch ein *äquimol. Gemisch von Anthrachino-1,2-(N)-thiazol u. Benzanthronthiazol*, so erhält man ein goldgelbes Prod., das sich in der Hydrosulfitküpe mit violetter Farbe löst u. daraus Baumwolle goldgelb färbt. Möglicherweise liegt hier ein aus einem Benzanthronthiazol u. einem Anthrachinothiazol gebildetes Bisthiazol vor. — Aus *N-Methylbenzimidazol N,N'-Dimethylbisbenzimidazol*, F. 206°. (**D. R. P. 650 050** Kl. 12 p vom 29/2. 1936; ausg. 14/9. 1937.) Donle.

I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges., Frankfurt a. M. (Erfinder: **Max Lange**, Frankfurt a. M.-Höchst, und **Theo Jacobs**, Wiesbaden), *Arylide von Oxy-o-carboxybenzoacridonen.* Man kondensiert Oxy-o-carboxybenzoacridone mit prim. Arylaminen, die keine Sulfon- oder Carbonsäuregruppen enthalten. — 30 g *4'-Oxy-5'-carboxy-1,2-benzoacridon* (I) mit 300 ccm *Anilin* (II) 12 Stdn. vermahlen, bei 60—70° 6 g PCl_3 zugeben, auf 100° erhitzen, 3 g PCl_3 zugeben, 5 Stdn. bei 130° halten, nach dem Erkalten mit 3 l W. u. mit Na_2CO_3-Lsg. bis zur alkal. Rk. versetzen, II mit W.-Dampf abtreiben, Rückstand mit W., A., Ä. waschen, in 2-n. NaOH u. 20 ccm Aceton bei 40° lösen, durch Einblasen von CO_2 wieder fällen. *Anilid* (III) von I, F. 334°. — Ähnlich stellt man dar: *p-Anisidid* (F. 312°), *o-Anisidid* (F. 299°), *2-Methyl-4-methoxyanilid* (F. 315°), *α-Naphthylamid* (F. 328°), *β-Naphthylamid* (F. 340°) von I; ferner *Anilid* (F. 365°) u. *p-Anisidid* (F. 335°) von *4'-Oxy-5'-carboxy-3,4-benzoacridon* (II). — I u. II erhält man durch Erhitzen von o-Carboxyphenylamino-2-oxynaphthalin-3-carbonsäuren mit konz. H_2SO_4 auf 80—130°. — Nach F. P. 818 714 kann man die Arylamide mit Diazoverbb. auf der Faser oder in Substanz zu Azofarbstoffen kuppeln, z. B. III mit diazotiertem *p-Nitranilin, 4-Chlor-2-methoxy-, 2-Nitro-4-methyl-, 4-Chlor-2-nitro-, 2,5-Dichlor-, 5-Nitro-2-methoxy-, 3-Chlor-, 2-Nitro-4-methoxy-, 2-Chlor-1-aminobenzol, 4'-Methoxy-4-aminodiphenylamin, 2',3-Dimethyl-4-aminoazobenzol* usw. (**D. R. P. 650 663** Kl. 12 p vom 5/3. 1936, ausg. 29/9. 1937. **F. P. 818 714** vom 4/3. 1937, ausg. 2/10. 1937. D. Prior. 4/3. 1936.) Donle.



I

I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges., Frankfurt a. M., *Sulfmethyläther des 2-Methyl-7-sulfhydroxy- und des 2-Methyl-6-sulfhydroxy-β,β'-naphthothiazols. 2-Methyl-7- bzw. -6-sulfhydroxy-β,β'-naphthothiazol* (D. R. P. 642 379; C. **1937**. I. 5104) werden in alkoh. Lsg. mit NaOH gekocht u. die Lsg. nach dem Abkühlen mit *Dimethylsulfat* behandelt. Zwischenprodd. für die Herst. von *Polymethinfarbstoffen.* (**D. R. P. 650 942** Kl. 12 p vom 11/8. 1934, ausg. 4/10. 1937.) Donle.

I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges., Frankfurt a. M., *Metallhaltige Pigmentfarbstoffe.* Man läßt auf aromat. o-Oxyaminoverbb. in W. oder organ. Lösungsmitteln oder in Mischungen derselben in Ggw. von Metallsalzen o-Oxycarbonylverbb. der nebenst. Formel, R = aromat. Radikal, R' = H oder organ. Radikal, einwirken. Die erhaltenen Pigmentfarbstoffe besitzen einen reinen Farbton u. hohe Farbstärke. Man erhitzt *Zn-Acetat* mit A. u. W. auf 80°, gibt *o-Oxybenzaldehyd* (I) u. dann zu der erhaltenen schwach gelben klaren Lsg. schnell eine heiße Lsg. von *o-Aminophenol* (II) in A. u. W. zu den ausgefallenen grünlichgelben Nd. saugt man ab, wäscht mit wss. A. u. trocknet bei 80°; man erhält ein lichtechtes grünstichiggelbes *Pigment.* In ähnlicher Weise erhält man mit *Bleiacetat* ein in gelben Nadeln krystallisierendes *Pigment.* Aus I, *Bleiacetat* u. *5-Nitro-2-aminophenol* (III) entsteht ein in Nadeln krystallisierendes rotes *Pigment.* Aus I, K-Titanoxalat u. III entsteht ein rötlich braunes *Pigment.* Aus *Zr-Oxychlorid*, I u. II entsteht ein gelboranges *Pigment. Th-Nitrat* gibt mit I u. II ein orangefarbenes *Pigment. Zn-Acetat* gibt mit *2-Oxy-1-naphthaldehyd* u. *2,3-Aminonaphthol* ein sprit- u. ölechtes sehr klares orangefarbenes Pigment. Aus *Zn-Acetat*, I u. *p-Amino-m-oxydiäthylanilin* entsteht ein sehr farbkräftiges orangegelbes *Pigment. Zn-Acetat* gibt mit *5-Chlor-2-oxybenzaldehyd* u. *3-Amino-4-kresol* ein sehr lichtechtes rein gelbes *Pigment.* Zu einer sd. Lsg. von I u. II in 50%ig. A. gibt man eine Lsg. von *Cu-Acetat* in 50%ig. A., es entsteht ein olivfarben, graph. Drucke lieferndes *Pigment.* Aus *β-Benzoyl-α-naphthol, 3-Amino-4-oxy-1-methylbenzol* u. *Cu-Acetat* entsteht ein olivfarbenes Pigment, aus *β-Benzoyl-α-naphthol*, II u. *Ni-Acetat* ein braungelbes *Pigment.* (**E. P. 465 738** vom 12/11. 1935 u. 12/11. 1936, ausg. 10/6. 1937. **F. P. 811 814** vom 10/10. 1936, ausg. 23/4. 1937. D. Prior. 12/10. 1935. **It. P. 345 060** vom 2/10. 1936. D. Prior. 12/10. 1935.) Franz.

$$HO-R-\underset{\underset{R'}{|}}{C}=O$$

Fortschritte der Teerfarbenfabrikation und verwandter Industriezweige. Begr. v. **P. Friedländer.** Fortgef. v. **Hans Ed. Fierz-David.** Pharmazeut. T. bearb. v. **Max Dohrn.** T. 21. Mit vollst. Reg. d. Hälfte 1 u. 2. Berlin: J. Springer. 1937. 4°. Hälfte 1 u. 2 zusammen M. 248.—.

21, 1. Zwischenprodukte d. organ. Technologie. Pharmazeut. Produkte. (XXXVII, 776 S.) M. 125.—.

21, 2. Organ. künstl. Farbstoffe, Färbe- u. Druckverfahren, Gerberei, Faserveredelg. (XXXVII, 1143 S.) M. 185.—.

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

Trevor Smith, *Eisenoxyde.* Herst. von Eisenoxyden aus Ferrosulfat u. Ferrochlorid, Zus. u. Verwendung in Anstrichstoffen. (J. Oil Colour Chemists' Ass. **20.** 307—22. Sept. 1937.) Scheifele.

E. C. Burwell, *Die Rolle von Diatomit in Mattfarben.* Aufbereitete Kieselgur als Mattierungsmittel. (Amer. Paint J. **21.** Nr. 51. 16—18. 27/9. 1937.) Scheifele.

Walter Meyer, *Herstellung flüssiger Sikkative aus Sikkativpulvern.* Sikkativpulver bestehen aus Manganborat, harzsaurem Blei oder Bleimangan, vielfach mit Zusatz von Gips. Pulver aus Resinaten werden warm in Terpentinöl usw. gelöst, Manganborat wird zweckmäßig vorher mit Kolophonium u. etwas Leinölfettsäure verschmolzen. (Farbe u. Lack **1937.** 453. 22/9.) Scheifele.

F. Ohl, *Trane und tranhaltige Anstrichstoffe.* (Vgl. C. **1936.** I. 3920.) (Allg. Öl- u. Fett-Ztg. **34.** 183—89. Mai 1937.) Scheifele.

Erich Stock, *Über das Oiticicaöl.* III. Teil. (II. vgl. C. **1937.** I. 202.) Verss. über das Verh. von Oiticicaöl (SZ. direkt 4,9, VZ. $^1/_2$ Stde. 189,0, JZ. (Hanus) 138,5, Unverseifbares 2,1%, F. 27,5°) in Verb. mit Kunstharzen (Beckacite, Albertol). Die Verkochung bereitet keine Schwierigkeiten. Die Lacke wurden auf Trockenfähigkeit, Härte, W.-, Säure- u. Sodabeständigkeit geprüft. Die Trockenzeit ist von der Harzart abhängig, ist aber günstig. Soweit W.-Quellung beobachtet wurde, ging diese nach dem Trocknen völlig zurück u. die Aufstriche waren hart u. klar. Oiticicaöl gibt mit Kunstharzen brauchbare Lacke. (Farbe u. Lack **1937.** 449—50. 463—64. 29/9.) Scheif.

Felix Fritz, *Öllacke für Wachstuch.* Wachstuchlacke dienen zum Schutz der aufgedruckten Farben. Sie müssen sehr geschmeidig sein, klebfrei auftrocknen, abwaschbar sein u. dürfen bei Berührung mit warmen Gegenständen nicht weich werden. Ferner dürfen Wachstuchlacke auch bei Aufbewahrung des Wachstuches im Dunkeln nicht vergilben. Beispiele für Zus.: 1. Harzester 50 kg, Leinöl-Holzöl-Standöl 1 : 1 120 bis 150 kg, Lackbenzin 30—40 kg; 2. Albertol 111 L 25 kg, Holzstandöl 50 kg, Leinölstandöl 40 kg, Lackleinöl 10 kg, Lackbenzin 40 kg, 0,08% Co; 3. Alresat 201 C oder 313 C 25 kg, Holzöl roh 50 kg, Leinölstandöl 40 kg, Lackleinöl 10 kg, Lackbenzin 40 kg. (Farbe u. Lack **1937.** 461—62. 473—74.) Scheifele.

Johannes Jåfs, Lovisa, Finnland, *Oberflächenbelag.* Er besteht aus 39,5 (Gewichts-%) Kreide, 26,2 Asbest, 26,2 W., 2,6 Leinöl, 2,6 Zinkweiß, 1,3 Weizen- oder Roggenmehl, 1,3 Tischlerleim, 0,3 Seifenstein oder 0,9 Kaltleim. (**Finn. P. 17 535** vom 10/8. 1935, ausg. 25/6. 1937.) Drews.

Standard Oil Company, Chicago, Ill., übert. von: **Vanderveer Voorhees**, Hammond, Ind., V. St. A., *Überzug für Blechkannen.* Das Innere der Kannen wird mit einer dünnen Schicht eines zähen, anhaftenden, geschmacklosen, chem. inerten, in W. unlösl. synthet. KW-stoffharzes überzogen. Das Harz wird durch katalyt. Polymerisation bei niedriger Temp. (0 bis —100° F) von fl. Isobutylen gewonnen. Als Katalysator ist BF_3 genannt. — Die mit einem derartigen Überzug versehenen Metallgefäße eignen sich gut zum Lagern oder Versenden von *gemalzten Getränken.* (**A. P. 2 092 296** vom 30/9. 1935, ausg. 7/9. 1937.) Witthölz.

I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges., Frankfurt a. M., *Polyvinylacetale.* Man kondensiert Polyvinylalkohol mit Acet- oder Benzaldehyd in Ggw. eines organ. Lösungsmittels. Es entstehen in W. unlösl., in organ. Lösungsmitteln lösl. Prodd.; Verwendung für Lacke, bes. *Elektroisolierlacke.* Man kann auch von Polyvinylestern ausgehen u. sie gleichzeitig verseifen u. acetalisieren. (**Schwz. PP. 191 139** u. **191 140** vom 24/6. 1931, ausg. 2/8. 1937. D. Prior. 7/7. 1930. **Zus. zu Schwz. P. 157 937; C. 1933. I. 3131.**) Pankow.

Hercules Powder Company, übert. von: **Kyle Ward**, Wilmington, Del., V. St. A., *Cyclische Acetate und Diacetate oder homologe Ester*, die durch Einw. von ungesätt.

Terpenen u. Abietylverbb. auf organ. Salze des 4-wertigen Pb oder auf die Rk.-Prodd. von Mennige u. einer organ. Carbonsäure entstanden sind. Es können beispielsweise Pinen, Dipenten, neutrales Harzöl, Methylabietinat u. a. auf Pb-Tetraacetat, -Tetrabutyrat, -Tetrapropionat, -Tetrabenzoat u. a. oder auf Mennige u. die entsprechenden Säuren zur Einw. kommen. Z. B. werden 68 (Teile) *Pinen* in 100 Eisessig mit 225 *Pb-Tetraacetat* während 1 Stde. auf dem W.-Bad erwärmt. Nach dem Aufarbeiten u. Dest. des Rk.-Prod. werden 10 (Teile) $Kp._{20}$ 60—100°; 20 vom Kp. 80—140° u. 10—15 eines beim Kühlen erstarrenden Rückstandes erhalten. Die beiden fl. farblosen Fraktionen haben einen Geruch wie Terpinylacetat u. können als *Lösungsmittel* für Olivenöl, Harz, chlorierten Kautschuk, Nitrocellulose u. a. Anwendung finden. Das gleiche Prod. erhält man durch Einw. von 280 Pinen in 1 l Eisessig auf Mennige bis zur Sättigung (1200). Anstatt von Pinen kann man auch *Dipentin* oder eine Abietylverb., wie z. B. „*Neutroyl*" (neutrales Harzöl), verwenden. (**A. P. 2 080 752** vom 21/6. 1934, ausg. 18/5. 1937.) Jürgens.

E. I. du Pont de Nemours & Co., V. St. A., *Verbesserung sulfonierter Olefinharze.* Man behandelt sie mit ca. 5 Gewichts-% einer oder mehrerer Olefinverbb., die an einem der die Olefinbindung bildenden C-Atome eine Gruppe enthält, die mindestens so negativ wie die Phenylgruppe ist, z. B. mit *Vinylacetat, Chloropren, Estern der Acryl- u. Methacrylsäure, Cumarin, teilweise polymerisiertem Vinylchlorid usw.* Die Olefinharze werden durch Behandlung von *Propylen, Buten-1* (I), *Buten-2* (II) oder *Penten-1* mit SO_2 gewonnen. — Man fügt z. B. 1 (Gewichtsteil) *monomeren Methacrylsäuremethylester* zu 19 eines Harzes, das aus einer Mischung von I u. II gewonnen wurde, u. vermengt gründlich zwischen 60 u. 100°. Das Prod. verträgt Tempp. von 220—250°, ohne sich zu zersetzen. (**F. P. 816 024** vom 6/1. 1937, ausg. 28/7. 1937. A. Prior. 5/6. 1936.) Donle.

Deutsche Hydrierwerke Akt.-Ges., Rodleben, *Harzartige Kondensationsprodukte, die mindestens 3 C-Ringe in ihrem Molekül enthalten.* Hierzu vgl. F. P. 808 248; C. **1937**. II. 1676. Nachzutragen ist: Aus *Resorcin* u. *1-Naphthylcarbinol* erhält man im wesentlichen *Di-(1-naphthylcarbinyl)-resorcin.* — Ferner werden umgesetzt: *p,p'-Dioxydiphenylmethan* u. *o-Methylcyclohexylmethylcyclohexanol*; *Bornylchlorid* u. *Bzl.*; *Xylol* u. *1-Chlormethylnaphthalin* zu *Naphthylxylylmethan*; *Phenol* u. *Methylcyclohexen* (erhältlich durch W.-Abspaltung aus dem techn. Gemisch der 3 *Methylcyclohexanole*); *Balsamterpentinöl* u. *techn. Gemisch der 3 Kresole.* — Die Prodd. können hydriert werden. (**E. P. 465 148** vom 6/11. 1935, ausg. 27/5. 1937. D. Prior. 6/11. 1934.) Donle.

Canadian General Electric Co. Ltd., Toronto, Canada, übert. von: **Bertold Buxbaum**, Berlin, *Plastische Massen.* Pulverige oder körnige Ausgangsstoffe für plast. Massen werden in einer Form bei einer Frequenz geschüttelt, die dem aus Form u. Ausgangsstoff gebildeten Syst. entspricht, wobei man gleichzeitig die M. preßt. (**Can. P. 362 578** vom 15/12. 1936, Auszug veröff. 15/12. 1936. D. Prior. 24/7. 1935.) Altpeter.

A. Fernbach, Paris, *Plastische Masse,* bestehend aus einer Mischung von Papiermehl bzw. Holzmehl u. Casein, K-Silicat, Na-Silicat, Calciumcarbonat, Kolophonium, Kaolin u. Magnesium. (**Belg. P. 418 570** vom 24/11. 1936, Auszug veröff. 30/4. 1937.) Möllering.

Thiokol Corp., Yardville, N. J., V. St. A., *Plastische Massen aus Mercaptanen und Mercaptiden* durch Einw. von Alkalipolysulfid. — Z. B. 138 g *Dimercaptoäthyläther* $HS \cdot C_2H_4O \cdot H_4C_2SH$ in alkoh. Lsg. mit Alkalihydroxyd in Mercaptid umwandeln (90 g NaOH), wobei man 10 g $MgCl_2 \cdot 6\,H_2O$, gelöst in W. u. 4 g NaOH zusetzt. Hierauf mit Lsg. von Tetra- oder Penta-Na-sulfid (Na_2S_4 oder Na_2S_5) behandeln, latexähnliches Prod. mit W. waschen, mit Säure zu elast. M. polymerisieren. Weitere Beispiele mit *p-Xylylendimercaptan, p-Phenylendimercaptan* (*Thiohydrochinon*), *β-Mercaptoäthoxymercaptoäthyläther* $HS \cdot C_2H_4OC_2H_4OC_2H_4SH$, *Äthylendithioglykol.* (**E. P. 465 786** vom 12/11. 1935, ausg. 10/6. 1937. A. Prior. 23/4. 1935.) Altpeter.

Ellis-Foster Co., übert. von: **Carleton Ellis**, Monteclair, N. J., V. St. A., *Plastische Masse aus Harnstoffharz.* Man erhitzt solche Mengen von Harnstoff u. neutralem wss. Formaldehyd in Ggw. eines unlösl. Neutralisationsmittels, wie z. B. $MgCO_3$ unterhalb 100°, daß ein äquimol. Gemisch von *Mono-* u. *Dimethylolharnstoff* entsteht, tränkt mit der Kondensationslsg. Füllmittel, wie z. B. Holzmehl oder α-Cellulose, trocknet, mahlt, färbt u. verpreßt in gewöhnlichen Stahlformen nach Zugabe eines Fließmittels, wie z. B. *Dichlorhydrin,* zu heißwasserbeständigen u. unzerbrechlichen Formkörpern. (**A. P. 2 075 805** vom 19/9. 1930, ausg. 6/4. 1937.) Brauer.

Zjednoczone Fabryki Związków Azotowych w Mościcach i w Chorzowie, Mościce, Polen, *Herstellung von Kunstmassen mit wachsähnlichen Eigenschaften*, dad. gek., daß man die Chlorierung nach dem Hauptpatent bei einer Temp. oberhalb 150° bis zur Temp. des Kp. von Naphthalin durchführt. (**Poln. P. 24 344** vom 30/1. 1936, ausg. 27/2. 1937. **Zus. zu Poln. P. 22 932; C. 1937. I. 4029.**) KAUTZ.

XII. Kautschuk. Guttapercha. Balata.

Otto Ambros, *Beitrag zum Studium der Kautschukbildung in der Pflanze.* Verss. in einem trop. Labor. zeigten, daß Latexserum, gewonnen durch Koagulation des Kautschuks aus frischem Latex mittels Papaine, die Polymerisation einer wss. Isoprenemulsion, zu der eine geringe Menge H_2O_2 gefügt war, beschleunigt u. daß diese Wrkg. durch Säuren u. Enzymgifte, wie Blausäure hintangehalten wird. Dies scheint die Hypothese zu bestätigen, daß in der Pflanze eine natürliche Isoprenpolymerisation zur Kautschukbldg. führt, angeregt u. beschleunigt durch Oxydationsprozesse, die von einem Syst. von Enzymen hervorgerufen werden. (Rev. gén. Caoutchouc **14.** Nr. 133. 3—4. Juli/Aug. 1937.) RIEBL.

Paul Bary, *Die Transformationspunkte von Kautschuk. Die Reckung.* Es scheint, daß der plast. Zustand von Kautschuk u. ähnlich konstituierten Stoffen (isokoll. Gele) innerhalb zweier Grenztempp., die Transformationspunkte darstellen, wohldefiniert ist. Die eine Grenze bildet die Schmelztemp. des Quellkörpers (Erweichungspunkt, Übergang vom krystallinen in den plast. Zustand), die andere die Temp., wobei sich der Quellkörper in der Quellfl. löst (eigentlicher F.). So läßt sich die Erscheinung der sogenannten „Reckung" von Kautschuk — bleibende Längenzunahme von gedehntem u. längere Zeit gefrorenem Kautschuk nach Wiedererwärmung — leicht verstehen. (Rev. gén. Caoutchouc **14.** Nr. 133. 12—14. Juli/Aug. 1937.) RIEBL.

Maurice Déribéré, *Die Messung von p_H und r_H in der Gummiwarenindustrie.* Nach Besprechung der Bedeutung der Begriffe: p_H u. r_H u. der zu ihrer Best. angewendeten Meßverff. wird auf die Wichtigkeit einer laufenden Kontrolle dieser Größen in verschied. Gebieten der Gummiwarenfabrikation hingewiesen. (Rev. gén. Caoutchouc **14.** Nr. 132. 21—26. Juni 1937.) RIEBL.

Curt Philipp, *Chronologische Entwicklung der Latexverwertung. Die historische Folge der grundlegenden Verfahren zur direkten Verwendung des Latex in der Gummiindustrie. Entwicklung der Warenerzeugung aus Latex nach stofflichen Gesichtspunkten.* (Gummi-Ztg. **51.** 611—13. 25/6. 1937.) RIEBL.

B. D. Porritt und **W. H. Willott**, *Das Ebonit — seine Natur und seine Eigenschaften.* Zusammenfassende Abhandlung. (Rev. gén. Caoutchouc **14.** Nr. 131. 21—24. 1937.) RIEBL.

E. M. Pope, *Ungewöhnliche Verwendung von Gummi.* (Trans. Instn. Rubber Ind. **12.** 440—55. April 1937.) RIEBL.

Werner Esch, *Die Herstellung der Druckfarbenauftragwalzenbezüge.* Ältere u. moderne Mischungsrezepte zur Herst. von Gummileder zwecks Ersatz der früher gebräuchlichen u. mit allerlei Mängel behafteten Lederbezüge von Druckfarbenauftragwalzen. (Gummi- u. Asbest-Ztg. **36.** Nr. 14. 6—9. 25/7. 1937.) RIEBL.

—, *Der Statexfaden — ein Kautschukfaden nach neuem Verfahren.* Herst.-Methoden u. Eigg. des nach D. R. P. 613 235 (C. **1935.** II. 2140) verfertigten Gummifadens durch Überziehung von in Kautschuk, bzw. in Kautschuklsgg. nicht absorbierbaren Kernfäden mit Gummi u. darauffolgender Entstabilisierung durch Lsg. bzw. Zerstörung des Kernfadens mittels eines Ätzcarbonisationsmittels, bzw. eines Lösungsm. ohne Schädigung des Kautschuküberzuges oder der mitverwendeten Textilmaterialien. (Gummi-Ztg. **51.** 527—28. 4/6. 1937.) RIEBL.

E. Bemelmans, *Die Umwandlung alter Autoreifen mit allen ihren Bestandteilen in den plastischen Zustand.* Besprechung eines neuartigen Regenerierverf., wobei alter Reifengummi unvermahlen unter bes. Bedingungen erhitzt wird, so daß der Gummi ohne Zerstörung des Gewebes in einen plast. Zustand übergeführt wird. (Gummi-Ztg. **51.** 917—18. 17/9. 1937.) RIEBL.

Bror Hansson, *Synthetischer Kautschuk.* Überblick über die verschied. Arten von synthet. Kautschuk (Thiokol, Neopren, Butadienkautschuk) u. ihre Herst. (Tekn. Tidskr. **67.** 307—08. 17/7. 1937.) R. K. MÜLLER.

Francisco Blasi, *Der Kautschuk und sein Verhalten gegenüber Säuren und Kohlenwasserstoffen.* Mitt. über die hohe Säure- u. Ölfestigkeit von Buna. (Goma **9.** Nr. 102. 10—11. Juni 1937.) RIEBL.

J. S. Tidmus und **D. Parkinson**, *Die Verwendung des Mikroskops in der Gummitechnik.* Mikroskop. Unterss. von Gummiproben ermöglichen u. a. die Feststellung der verwendeten Mischungszutaten u. deren Verteilungsgrades. Das vom Vf. angewandte Arbeitsverf. sowie die damit erhaltenen Resultate werden mitgeteilt u. besprochen. (Trans. Instn. Rubber Ind. **13**. 52—64. Juni 1937.) RIEBL.

H. F. Jordan, P. D. Brass und **C. P. Roe**, *Untersuchung von Kautschuklatex und Kautschuk-Latexmischungen. I. Physikalische Prüfmethoden.* Krit. Besprechung der physikal. Meßmethoden zur laufenden Kontrollprüfung bei der Verarbeitung von Kautschuklatex. Für exakte Messungen von p_H, Viscosität u. Oberflächenspannung werden erprobte Prüfmethoden empfohlen u. eingehend beschrieben. Auch wird ein verbessertes „Schnellrühr"-Prüfungsverf. zur Best. der mechan. Stabilität von Latex mitgeteilt. (Ind. Engng. Chem., Analyt. Edit. **9**. 182—89. 15/4. 1937.) RIEBL.

Arthur H. Nellen, *Die Spritzfähigkeit von Kautschuk. Einfluß von Temperatur und Walzenöffnung.* Ein Verf. zur genauen Best. der Spritzfähigkeit u. Plastizität von Kautschuk u. die dazu gehörigen App. werden beschrieben u. die damit erhaltenen Ergebnisse mitgeteilt. Je niedriger die Temp. u. je enger die Walzenstellung, desto größer ist der Mastiziereffekt, d. h. desto größer die Plastizität des bearbeiteten Kautschuks. Zwischen Spritzfähigkeit u. Plastizität von Kautschukmischungen muß nicht unbedingt ein Verhältnis bestehen. (Ind. Engng. Chem. **29**. 886—88. Aug. 1937. Conshohocken, Pa., Lee Tire & Rubber Co.) RIEBL.

Imperial Chemical Industries Ltd., London, und **Leonard Thane Dod**, Great Crosby, Liverpool, *Chlorkautschuk und Kautschukhydrochlorid.* Man erhitzt Kautschuk in Ggw. von Luft oder O_2, eventuell unter Belichten, z. B. mit UV-Licht, sowie in Ggw. von Katalysatoren, wie den Oxyden, Hydroxyden, Stearaten, Abietaten oder Oleaten von Fe, Ni, Co, Cu, längere Zeit auf 90—130°. Während des Heizens kann die M. mastiziert werden, man knetet aber zweckmäßig erst, nachdem der Kautschuk genügend weich ist. Der so vorbehandelte Kautschuk wird in bekannter Weise chloriert bzw. hydrohalogeniert. (**E. P. 470 268** vom 11/2. 1936, ausg. 9/9. 1937.) PANKOW.

Marbon Corp., Del., übert. von: **Floyd E. Williams**, Gary, Ind., V. St. A., *Unterlage für Folienherstellung.* Ein Metallband wird poliert, mit organ. Lösungsm. gewaschen, darauf mit Lsg. von Na_3PO_4 (5%ig), mit W., mit 5%ig. H_3PO_4-Lsg. u. dann mit Lsg. von Fischleim überzogen, getrocknet u. nochmals überzogen, wiederum getrocknet. Sodann bringt man eine Lsg. aus 600 g Gelatine, 120 Glycerin u. 120 A. in 1200 W. auf (Temp. 60°) u. trocknet bei 100° F. Die Unterlage eignet sich zur Herst. von Folien aus Lsg. von *Chlorkautschuk* in Bzl., Toluol, Xylol, Äthylendichlorid usw. (**A. P. 2 081 723** vom 13/4. 1935, ausg. 25/5. 1937.) ALTPETER.

Marathon Paper Mills Co., Rothschild, übert. von: **Allen Abrams** und **Charley L. Wagner**, Wisconsin, V. St. A., *Folienherstellung* aus einer heißfl. Mischung, die erhalten wird, indem man ein Wachs, z. B. Paraffin, auf etwa 180—220° F erhitzt, darin soviel Kautschuk, z. B. pale crepe, auflöst, daß eine Viscosität von wenigstens 8000 (SCOTT-Einheiten bei 90°) erreicht wird, die Temp. so lange auf 160—180° F hält, bis aller Kautschuk gelöst ist u. abgekühlt. (**Can. P. 363 890** vom 28/5. 1936, Auszug veröff. 2/2. 1937.) OVERBECK.

Angelo Eugenio Pelissero und **Guido Lantermo**, Turin, *Filz- oder lederähnliches Erzeugnis.* Ein Faservlies aus Baumwolle, Wolle oder sonstigen vegetabil., tier. oder künstlichen Faserstoffen wird mit einer Kautschukmilchmischung oder einer Kautschuklsg. getränkt. Der Überschuß des Tränkungsmittels wird dann zwischen Preßwalzen entfernt. Sofern Kautschukmilch verwendet wurde, kann eine Behandlung des Vlieses mit einem Koagulationsmittel wie Essigsäure angeschlossen werden. Das Vlies wird dann getrocknet oder in noch klebrigem Zustand mit einer Gewebebahn doubliert oder zwischen zwei Bahnen kaschiert. Gegebenenfalls kann eine Vulkanisation angeschlossen werden. (**It. P. 345 457** vom 15/9. 1936.) OVERBECK.

Società Italiana Pirelli Anonima, Mailand, *Oberflächenverzierung.* Kautschukoberflächen werden mit Hilfe farbiger Kautschukmilchmischungen verziert, die mittels einer Spritzpistole unter Verwendung einer Schablone aufgebracht werden. (**It. P. 345 034** vom 26/9. 1936.) OVERBECK.

Pharmakon Ges. für Pharmazeutik und Chemie m. b. H., München, *Herstellung von synthetischem Kautschuk.* Man leitet eine Mischung von Vinylhalogenid u. Acetylen in eine heiße Lsg. eines Metallchlorids. (**Belg. P. 417 026** vom 17/8. 1936, Auszug veröff. 7/1. 1937. D. Prior. 17/8. 1935.) PANKOW.

XV. Gärungsindustrie.

Ernesto Afferni, *Über die thermophile Gärung der Cellulose. I. Mit Rohkulturen.* Für die Verss. dienten aus Pferdedung gezüchtete Rohkulturen. Sie wurden ausgesät auf eine Mischung von 0,2% $NaNH_4HPO_4 \cdot 4 H_2O$, 0,1% KH_2PO_4, 0,03% $MgSO_4 \cdot 7 H_2O$, 0,01% $CaCl_2$, 0,5% Pepton, 3% Cellulose (Filtrierpapier) u. 100 ccm W. u. 5—7 Tage bei 60° bebrütet. Diese Kultur diente dann zu weiteren Verss., indem 500 ccm obiger „Nährlsg." nach Zusatz von 6 g $CaCO_3$ mit 15 ccm der Kultur versetzt u. so lange bei 60° gehalten wurden, bis anscheinend alle Cellulose zers. war (ca. 14 Tage). Die Lsg. wurde auf 500 ccm aufgefüllt. 50 ccm wurden mit HCl angesäuert, die unzers. Cellulose wurde auf gewogenem Filter gesammelt, ausgewaschen, 24 Stdn. lang bei 110° getrocknet u. gewogen. Die Best. des gebildeten Zuckers erfolgte nach der BERTRANDschen Permanganatmethode. Zur Best. des A. wurden 300 ccm der Gärlsg. neutralisiert u. überdest., das Destillat wurde gegen Kongorot angesäuert u. abermals destilliert. Zur Best. der flüchtigen Säuren wurden 100 ccm Gärlsg. nach dem Ansäuern mit H_2SO_4 mit W.-Dampf auf 1200—1500 ccm dest. u. das Destillat mit $^1/_{10}$-n. NaOH titriert. Weitere Gärverss. wurden ohne $CaCO_3$-Zusatz mit eingestellter p_H durchgeführt. Hierbei ergab sich der höchste Grad der Zers. bei $p_H = 8$, darüber u. darunter findet ein Abfall statt. Erhöhung des Peptonzusatzes, desgleichen Ausschalten von O_2 erhöht die Zersetzung. Einzelheiten im Original (Tabellen). (Ind. saccarif. ital. **30**. 275—77. Juni 1937. Genua.) GRIMME.

Ernesto Afferni, *Über die thermophile Gärung der Cellulose. II. Mit Reinkulturen.* (I. vgl. vorst. Ref.) Die in den ersten Verss. benutzten Rohkulturen wurden nach verschiedenen Verff. (s. Original) mehrmals auf Reinkulturen umgezüchtet. Die mit ihnen ausgeführten Gärverss. ergaben stets geringere Zers. der Cellulose, woraus Vf. auf eine symbiot. Wrkg. schließt. (Ind. saccarif. ital. **30**. 278—80. Juni 1937. Genua.) GRIMME.

W. Belgeonne, *Beobachtungen über das Degenerieren von untergäriger Hefe.* Es werden die Ursachen der Hefeschwächung aufgezeigt u. zahlreiche Hinweise auf die Möglichkeit des Vermeidens jeder Schädigung gegeben. Vf. bestreitet die Schädlichkeit des Cu bei richtiger Wartung u. fordert sofortiges Austauschen schwacher Hefe durch neue gärkräftige im Brauereibetrieb. (Bull. Ass. anciens Elèves Inst. supér. Fermentat. Gand **38**. 224—29. Okt. 1937.) SCHINDLER.

B. Lampe und **R. Deplanque**, *Ein neuer Weg zur Ersparnis von Malzgetreide in der Brennerei.* Nach dem neuen Verf. wird nur ein kleinerer Anteil des Gesamtmalzes für den eigentlichen Maischprozeß verwendet, während der größere Teil, d. h. die Hauptmenge der Diastase, dazu dient, in der angestellten Maische den weiteren Stärkeabbau zu übernehmen. Trotz Ersparnis von 50% Malz wird die gleiche A.-Ausbeute erzielt. Genaue Angaben über die Durchführung des Verfahrens. (Z. Spiritusind. **60**. 287—88. 14/10. 1937.) SCHINDLER.

George B. Sippel, *Fortschrittsbericht über Brauereitechnologie.* (Brewery Age **5**. Nr. 9. 63—68. Sept. 1937.) SCHINDLER.

H. Fink u. **G. Kunisch**, *Die Zusammensetzung des Gesamtstickstoffs verschiedener Braugerstensorten, ihre Veränderung beim Reifen und Keimen und ihre Bedeutung für den Eiweißlösungsgrad.* II. Mitt. (I. vgl. C. **1937**. II. 2442.) Aus zahlreichen, im einzelnen ausführlich beschriebenen Verss. u. Vers.-Reihen geht hervor, daß eine bis zur Totreife ausgereifte Gerste wegen der Steigerung der Kondensationsvorgänge nicht von besserer Qualität ist. Die Zeit der Vollreife scheint der beste Schnittzeitpunkt zu sein, da dann der Aufbau den Höchstpunkt erreicht hat u. ein Abbau u. Substanzverlust noch nicht eingetreten ist. Veränderungen der N-Zus. während der Reife werden von Wärme u. Feuchtigkeit stark beeinflußt. Die Wrkg. hängt von der Stärke dieser Faktoren u. dem Zeitpunkt ihrer Einw. ab. Sie kann von einer Verzögerung des Aufbaues bis zur Übersteigerung u. wieder bis zur Umkehrung wechseln. Hohe Tempp. ohne Austrocknung lassen bereits am Halm den salzlösl. N-Anteil zunehmen, was n. erst beim Lagern eintritt. Überreife verursacht die gleiche Zunahme ebenso wie künstliches Trocknen. Auch scheint die Lagerung, ob im Stroh oder als Korn, von Einfl. auf die weiteren Veränderungen der N-Zus. zu sein. Der Einfl. der Sorte ist nur indirekt — verschied. Reifezeit — festzustellen. Eine direkte Beziehung zwischen der Eiweißzus. u. dem Verlauf der Keimreife kann nicht festgestellt werden. Tabellen. (Wschr. Brauerei **54**. 305—10. 313—17. 2/10. 1937.) SCHINDLER.

G. Chabot und **M. De Wever**, *Untersuchungen über die physikalisch-chemischen und kolloidalen Eigenschaften des Hopfens.* Es wurde der Einfl. der Extraktion mit

kochendem W. auf die Farbe der Dolden u. die Opalescenz bzw. Klarheit des Extraktes untersucht. Ebenso wurde durch Unterss. die Beeinflussung der Oberflächenspannung u. des p_H festgestellt. Theoret. Erörterungen über die Lagerung u. Wrkg. der Hopfenharzmoll. an der Bieroberfläche u. im Schaum. (Bull. Ass. anciens Elèves Inst. supér. Fermentat. Gand **38**. 173—89. Aug. 1937.) Schindler.

Niels Nielsen, *Die Atmung während des Mälzens.* Der Verlauf der Atmung ist folgender: Ungeweichte Gerste veratmet 0,006—0,007 mg CO_2 je g Gerstentrockensubstanz. Durch das Weichen wird die Atmung etwa verzehnfacht. Nach dem Verbringen der Gerste auf die Tenne tritt neue Erhöhung (Verdoppelung u. mehr) ein. Am 4. Tag wird der Höhepunkt erreicht. Sodann erfolgt sofort Abnahme, bis sie auf der Darre zum Stillstand kommt. Sortenunterschiede sind gering. Jedoch bestehen wesentliche Unterschiede bei lang-, normal- oder kurzgewachsenen Gersten. Die Verss. ergaben die Möglichkeit, die Atmung als Maß für den Lsg.-Grad des Malzes zu verwenden. Angaben über die Vers.-Meth. u. Beschreibung der Vorrichtung. Abbildung. (Wschr. Brauerei **54**. 289—92. 11/9. 1937.) Schindler.

A. L. Nugey, *Die Würzekühlung als Infektionsquelle.* (Vgl. C. **1937**. II. 2758.) Ausführliche Besprechung der zur Würzekühlung benutzten Vorr., wie Kühlschiff, Setzbottich mit Kühlung, Berieselungs- u. Plattenkühler, im Hinblick auf die Infektionsgefahr. Angaben über Sterilisation der erforderlichen Kühlluft. (Brewery Age **5**. Nr. 9. 70—74. Sept. 1937.) Schindler.

Morris A. Pozen, *Einige Feinde der Bierstabilität.* Besprechung der Einflüsse von Zeit, Temp., Pasteurisation, Licht u. Bewegung auf die Haltbarkeit des Bieres. (Brewery Age **5**. Nr. 9. 57—60. Sept. 1937.) Schindler.

R. de Smedt, *Studien über Sarzinen.* (Fortsetzung zu C. **1937**. II. 1906.) Eingehende Angaben über Beobachtungen u. Verh. von Bier- u. Pferdeharnsarzinen u. Berücksichtigung der antisept. Kraft der Hopfenharze u. des p_H. Literaturzusammenstellung. (Bull. Ass. anciens Elèves Inst. supér. Fermentat. Gand **38**. 152—56. Juli 1937.) Schindler.

E. Helm, *Nach dem Pasteurisieren auftretende Trübungen des Bieres.* Inhaltlich ident. mit der C. **1937**. II. 3094 referierten Arbeit. (Svenska Bryggareförén. Månadsbl. **52**. 325—38. Sept. 1937.) Schindler.

Jules Flamand, *Luxusweine.* Besprechung von Bordeaux- (rot u. weiß), Burgunder- u. Sauterneweinen. Angaben über Spitzenmarken u. ihre Herstellung. Tabellen. (Bull. Ass. anciens Elèves Inst. supér. Fermentat. Gand **38**. 230—39. Okt. 1937.) Schindler.

Jules Flamand, *Die Branntweine.* Angaben über die chem. Zus. verschied. Branntweine u. Methoden zur Best. von A., Extrakt, Säure, Zucker, nichtalkoh. Stoffe, Veränderungen u. Verfälschungen im einzelnen. Nach Aufzählung sämtlicher bisher in Branntweinen festgestellten chem. Verbb. u. ihrer Kpp. werden die Ursachen von Trübungen u. anderen Fehlern besprochen. Einteilung in Wein-, Frucht- u. Getreidebranntweine. Angaben über Herkunft, Herst., Lagerung, Alterung usw. u. Analysendaten von Kognak, Kirsch- u. Pflaumenbranntwein, Genever u. Whisky. Tabellen. (Bull. Ass. anciens Elèves Inst. supér. Fermentat. Gand **38**. 147—51. 190—92. 205—13. 220—23. Okt. 1937.) Schindler.

Emile Augustin Barbet, Frankreich, *Weindestillation und -rektifikation mit doppelter Dampfwirkung und im Vakuum.* Die Dest. erfolgt bei n. Druck, die Rektifikation im Vakuum, wobei die erforderliche Wärme durch die Dest.-Dämpfe selbst geliefert wird u. der Zutritt unedler Geschmacksstoffe aus der Dest. möglichst vermieden wird. Vorrichtung. (**F. P. 815 481** vom 27/3. 1936, ausg. 12/7. 1937.) Schindl.

XVI. Nahrungs-, Genuß- und Futtermittel.

Mark A. Barmore, *Über den Einfluß der Höhenlage auf die Zubereitung von Lebensmitteln.* Zeichnung u. Beschreibung eines App. zur Nachahmung des Einfl. der Höhenlage. Außer durch Senkung des Kp. von W. wirkt sich die Höhe auch auf den Backvorgang aus. Einzelheiten im Original. (Food Ind. **9**. 508—09. 540—41. Sept. 1937. Fort Collins, Col., State College.) Groszfeld.

K. Mohs und **G. Klemt**, *Der Einfluß der Temperatur auf den proteolytischen Quellzahlabbau.* Verss. über den Einfl. der Temp. auf den proteolyt. Quellzahlabbau ergaben eine erhöhte Wirksamkeit der proteolyt. Enzyme von 37° ab. Bei 55° setzt

die Kleberhärtung ein, u. proteolyt. Wrkg. u. Kleberhärtung überlagern sich. Die Enzyme des Auswuchsweizens werden anscheinend erst bei 51° stärker wirksam. Wanzenweizen sollten längere Zeit bei höherer Temp. konditioniert werden. (Z. ges. Getreide-, Mühlen- u. Bäckereiwes. **24**. 197—201. Sept. 1937. Berlin, Inst. f. Müllerei.) Haevecker.

A. Schulerud, *Praktische Betriebskontrolle beim Roggenmehl und Roggenbrot.* Beim Roggenmehl ist außer der Einhaltung des richtigen Aschegeh. u. einer nicht zu hohen Feuchtigkeit ein möglichst hoher Proteingeh. zu erstreben. Für die Überwachung des Gesundheitszustandes u. der Lagerung ist der Säuregrad ein brauchbares Maß. Für das Brot ist ein richtiges Verhältnis zwischen Verkleisterungsgeschwindigkeit u. diastat. Tätigkeit ausschlaggebend. Mehle, die zu übermäßigem Abbau neigen, können durch saure Führung gebremst, alte, erhärtete Mehle durch Malzzusatz oder Vermischen mit jungem Mehl erweicht werden. (Mehl u. Brot **37**. Nr. 40. 1—3. 2/10. 1937. Oslo, Kristiania Brödfabrik A/S.) Haevecker.

—, *Ätherische Öle in Getreide, Mehl und Brot.* Hinweis auf Verbesserungsmöglichkeiten aromaarmer Mehle durch Isolierung u. Zusatz von Brotgeschmacksstoffen. (Mehl u. Brot **37**. Nr. 34. 1—2. 20/8. 1937.) Haevecker.

* **Heinrich Stracke**, *Was der Müller über Vitamine wissen muß.* (Mühle **74**. 1170. 1201. 1/10. 1937.) Haevecker.

F. A. Charr, *Enzyme im Backprozeß.* (Bakers techn. Digest **12**. 35—36. 41. Aug. 1937.) Haevecker.

S. M. Sircar, *Die Zukunftsmöglichkeiten der Haltbarmachung von Früchten in Indien.* Prakt. Angaben, bes. über Gaskonservierung. (Sei. and Cult. **3**. 85—86. Aug. 1937.) Groszfeld.

W. T. Pentzer und **C. E. Asbury**, *Beobachtungen über die Kaltlagerung von Trauben und anderen Früchten für das Jahr 1936. Untersuchungsergebnisse über Kaltlagerung von Trauben, Oliven und Birnen.* Um gutes Verh. bei der Lagerung zu erreichen, dürfen Trauben nicht nach einem Regen geerntet werden. Auf Schimmelbekämpfung ist bes. zu achten. Das wirksamste Hilfsmittel ist SO_2. Für Oliven ist die beste Lagerungstemp. 40—50°. Von Birnen eignen sich am besten californ. Anjoubirnen. (Ice and Refrigerat. **93**. 193—94. Sept. 1937. Fresno, Cal., U. S. Dep. of Agriculture.) Gd.

S. P. Aiyar, *Die Herstellung wertvoller Produkte aus Citrusfrüchten.* Vf. bespricht die techn. Verarbeitung einer Citronenart (Thanbayathi = Citrus Medica var. Acida) auf Citronensaft, Ca-Citrat, Citronenöl u. Pektin. (Dep. Agric. Burma. Bull. Nr. **34**. 1—6. 1937.) Groszfeld.

E. L. Turner, *Ein verbesserter Weg zur Herstellung glasierter Früchte.* Vf. empfiehlt, die im Sommer anfallenden Früchte in dem zur Glasierung dienenden Sirup bis zur Verarbeitung im Winter aufzubewahren. Prakt. Angaben für Äpfel, Birnen, Ananas u. Kirschen. (Canner **85**. Nr. 15. 22—26. 18/9. 1937.) Groszfeld.

John E. S. Han und **T. Y. Chao**, *„Tsing Mei", Sirup-Konservenpflaumen, gefärbt mit basischem Kupferacetat.* Diese als solche oder in Gebäck verzehrte Pflaumenkonserve enthält je Stück im Mittel 1,05 mg Cu oder 84 mg/kg. Irgendwelche Gesundheitsschäden durch das auch von Kindern vielfach verzehrte Genußmittel werden nicht beobachtet. As war nicht nachzuweisen. (Nat. Centr. Univ. Sci. Rep. Ser. A. **1**. Nr. 1. 23—26. Nanking, Univ.) Groszfeld.

R. Manschke, *Die Zuträglichkeit von Konserven.* Sammelbericht über neuere Literatur. (Obst- u. Gemüse-Verwertg.-Ind. **24**. 545—46. 30/9. 1937.) Groszfeld.

Osman Jones, *Technische Kontrolle in der Konservenherstellung.* (Food Manuf. **12**. 350—52. Okt. 1937.) Groszfeld.

J. Sampaio Fernandes, *Über die Konservierung von Fleisch.* Vf. untersucht die Änderung des lösl. Eiweißes u. des Ammoniakwertes durch Lagerung von Frischfleisch, Salzfleisch, Wurst bei verschied. Temp. u. mißt auch die Änderung des p_H-Wertes, welche durch diese Lagerung resultiert. (Rev. Dep. nac. Prod. Animal **4**. 39—42. 1937. Instituto de Biologia Animal.) Oesterlin.

G. J. Hucker und **Marion Snyder Redd**, *Mastitis. VI. Die Wirkung einer Verfütterung bestrahlter Hefe auf die Widerstandsfähigkeit des Euters gegen Rindermastitis.* (V. vgl. C. **1937**. II. 1469.) Fütterungsverss. ergaben, daß bestrahlte Hefe keine deutliche Wrkg. auf die Widerstandsfähigkeit des Euters gegen Mastitisstreptokokken besitzt. Indes zeigte sich bei einem größeren Teil der so behandelten Vers.-Kühe eine Verzögerung der Infektion während der Vers.-Dauer. Ein völliger Schutz nach Zulage

bestrahlter Hefe zum Futter wurde aber nicht beobachtet. (New York State agric. Exp. Stat. Techn. Bull. Nr. **243**. 3—10. Juli 1937.) Groszfeld.

G. J. Hucker und **Poul Arne Hansen**, *Mastitis. VII. Die Verwendung eines besonders bereiteten Vaccins in einem Versuch zur Verhinderung von Rindermastitis.* (VI. vgl. vorst. Ref.) Anwendung von Vaccinen von vorrätigen u. frisch bereiteten Stämmen von Str. agalactiae ergab keine Erhöhung der Widerstandsfähigkeit von Milchkühen gegen Mastitis, wenn Ggw. von Mastitisstreptokokken, von Leukocyten u. die Rk. gegen Bromthymolblau als Anzeiger der Infektion verwendet wurden. Die gleichen Vaccine hatten keine Heilwrkg. in der Behandlung latenter oder chron. Euterinfektion. Weder die prophylakt. noch die Heilwrkg. dieses Vaccins wurde durch gleichzeitige intramusculäre Einspritzungen von Milch gefördert. (New York State agric. Exp. Stat. Techn. Bull. Nr. **245**. 3—12. Juli 1937.) Groszfeld.

N. S. Golding, *Physikalische Mängel bei Kleinhandelsrahm.* Sammelbericht bes. über mangelnde Viscosität, Serumabscheidung, Gerinnung in Kaffee usw. (Proc. Annu. State Coll. Washington Inst. Dairying **9**. 36—46. 1936. Washington, State College.) Groszfeld.

K. Nehring und **W. Schramm**, *Über die Zusammensetzung und Verdaulichkeit der Leinkapselspreu.* Im Durchschnitt enthielten verschied. Proben Leinkapselspreu an verdaulichem Rohprotein 4,6, Stärkewert 22,5%, melassierte Leinkapselspreu 6,1 bzw. 34,3%. Verdauungskoeff. beim Hammel (Schwein) für die organ. Substanz 44,7 bzw. 64,8 (34,8 bzw. 57,6), für das Rohprotein 65,5 bzw. 64,2 (42,7 bzw. 43,9)%. (Landwirtsch. Versuchsstat. **128**. 237—56. 1937. Rostock i. Mecklbg., Landw. Vers.-Station.) Groszfeld.

Ewald Teichert, *Die Bewertung der Futtermittel in der Schweinemast.* Sammelbericht über Futtermittel in der Schweinemast u. Feststellung ihres Futterwertes u. über Zus. u. Verdaulichkeit der für die Ernährung der Schweine gebräuchlichsten Futtermittel. (Landwirtsch. Jb. **84**. 643—739. 1937. Königsberg, Univ.) Groszfeld.

H. E. Robinson, **R. E. Gray** und **R. C. Newton**, *Weiße Ratten als Versuchstiere bei Untersuchungen über das Weichfettproblem.* Eine Diät, die bei Schweinen aus festem sehr weiches Schlachtfleisch erzeugt, zeigt bei der Ratte parallelgehende Körperfettbildung. Gesätt. Fette von hohem F. u. niedriger JZ. neigen dazu, die Wrkgg. von Sojabohnen- u. Erdnußöl auf das Körperfett der Ratte aufzuheben. (Food Res. **1**. 413—18. 1936. Chicago, Illinois.) Groszfeld.

Joseph Stanley, *Refraktometrische Bestimmung von Fett in Schokolade.* Beschreibung einer Schnellmeth. unter Verwendung des Refraktometers von Abbe oder des Butterrefraktometers in Verb. mit Trikresylphosphat, Dibutylphthalat oder Diäthylphthalat als Lösungsmittel. Die Meth. eignet sich bes. für das Betriebslaboratorium von Schokoladefabriken u. liefert mit der amtlichen Extraktionsmeth. befriedigend übereinstimmende Ergebnisse. (Ind. Engng. Chem., Analyt. Edit. **9**. 132—35. 15/3. 1937. New Brunswick, N. J., Cleary Corporation.) Groszfeld.

C. E. Safford und **C. N. Stark**, *Weitere Untersuchungen über Magermilchagar für Schnellbestimmungen von Milchzahlen.* (Vgl. C. **1935**. II. 3594.) Tryptonglucosemilchagarnährböden mit a) 0,5% u. b) 2,0% Magermilch lieferten an 190 Proben pasteurisierter Milch im Durchschnitt bedeutend (180 bzw. 215%) höhere Zahlen als mit Standardagar. Der Ansatz mit 2,0% Magermilch besitzt Unterscheidungswert für Bakterientypen, die offenbar vernachlässigt werden können, wenn nur die gesamte Zahl erwünscht ist. Die Vorteile eines solchen Mediums kommen weiter bei der bakteriolog. Prüfung verschied. Arten von Milchprodd. wie Butter, Käse u. Säurewecker in Frage. (J. Dairy Sci. **20**. 577—81. Sept. 1937. Ithaca, N. Y., Cornell Univ.) Gd.

G. Schwarz und **H. Mumm**, *Die refraktometrische Fettbestimmung in Kondensmilch.* II. (I. vgl. C. **1937**. II. 1473.) Nachprüfung des Verf. von Leithe (vgl. C. **1936**. II. 207) mit α-Bromnaphthalin. Es erwies sich zur Festbest. in Kondensmilch als geeignet, kann jedoch das von Schmid-Bondzynski nicht ganz ersetzen, weil mit größeren durch anomale Refraktion bedingten Abweichungen des Milchfettes zu rechnen ist. (Dtsch. Molkerei-Ztg. **58**. 957—58. 22/7. 1937. Kiel, Preuß. Vers.- u. Forschungsanstalt f. Milchwirtschaft.) Groszfeld.

H. Barkworth und **L. W. L. Cole**, *Acidosis und Milch mit Nebengeschmack.* Zur Prüfung von Milch von an Acidosis leidenden Kühen auf Aceton empfehlen Vff. die Probe von Rothera, für quantitative Bestimmungen die Meth. von van Slyke. (Nature [London] **140**. 324. 21/8. 1937. Wye, Kent, South-Eastern, Agricult. Coll.) Gd.

V. Njegovan und **M. Kranjčević**, *Über die Bestimmung der Trockensubstanz in flüssigen Lebensmitteln mit Hilfe von Natriumsulfat.* Das Verf. beruht auf der Grundlage von NJEGOVAN (1910): Na_2SO_4 bindet das W. als Krystallwasser u. gibt es unter bestimmten Bedingungen quantitativ wieder ab:

$$Na_2SO_4 + 10\,H_2O \rightleftharpoons Na_2SO_4 \cdot 10\,H_2O\,.$$

Das verwendete Na_2SO_4 ist vorher bes. auf Reinheit bzw. Brauchbarkeit zu prüfen. Anwendungsvorschriften: Milch: In einem Wägeglas von 6 cm Durchmesser u. 3 cm Höhe mit Glasstäbchen werden 2—3 g Milch abgewogen. Der gewogenen Menge wird ungefähr dieselbe Menge Na_2SO_4 aus einem anderen Wägeglas genau zugewogen durchgemischt u. möglichst fein zerkleinert. Dann wird im Vakuumexsiccator über H_2SO_4 8—9 Stdn. entwässert u. das Gewicht nach 14 Stdn. kontrolliert. Ergebnisse durchschnittlich 0,16% höher als nach LÜHRIG. — Wein: In einem Wägeglas von 8 cm Durchmesser u. 3 cm Höhe werden 5 g Na_2SO_4 genau abgewogen, dann 5 ccm Wein hinzu abpipettiert u. wie üblich im Vakuumexsiccator entwässert. Nach 8—9 Stdn. wird gewogen u. das Gewicht nach weiteren 14 Stdn. kontrolliert. Süßweine müssen zuerst auf etwa 2—3 g Zucker in 100 ccm verd. werden. (Z. analyt. Chem. **109**. 403 bis 421. 1937. Agram [Zagreb], Univ.) GROSZFELD.

Beatriz G. de sa Earp, *Zur Neutralisation von Rahm.* Vf. untersucht zur Best. der Säurezahl die Anwendungsmöglichkeit von Phenolphthalein u. verschied. Neutralisationsmittel, welche die Best. der enthaltenen Milchsäure ermöglichen. (Rev. Dep. nac. Prod. Animal **4**. 53—62. 1937. Instituto de Biologia Animal.) OESTERLIN.

J. J. Johnson, *Verwendung von Isopropyläther in einer abgeänderten Mojonnierfettprüfung.* Isopropyläther sd. bei 67,5° u. hat gegenüber Ä. den Vorteil der geringeren W.-Löslichkeit. Ein Nachteil ist die größere Neigung zur Peroxydbildung. Er kann aber von Peroxyden durch Schütteln mit Na_2SO_3-Lsg. befreit werden. Arbeitsvorschrift: 5 g Milchprod. + 7 ccm W. (10 ccm bei Trockenmilch) werden gemischt, 0,5 ccm konz. NH_3 zugegeben u. mit 12 ccm A. wieder gemischt. Dann wird mit 25 ccm Isopropyläther 20 Sek. geschüttelt, 15 Min. stehen gelassen, die Ätherlsg. in eine gewogene Al-Schale abgelassen, nochmals 25 ccm A. u. 25 ccm Isopropyläther behandelt u. wie üblich weiter verfahren. Prakt. gleiche Ergebnisse wie nach der Originalmeth. von MOJONNIER. (J. Dairy Sci. **20**. 563—66. Sept. 1937. Baltimore. Md., Scaltest, Inc.) GD.

Beatriz G. de sa Earp, *Die chemische Analyse der Butter.* Vf. beschreibt an Hand zahlreicher Abb. u. Beispiele die Durchführung einer vollständigen Analyse der Butter, sowie der Best. der maßgeblichen physikal. Daten. (Rev. Dep. nac. Prod. Animal **4**. 79—118. 1937. Instituto de Biologia Animal.) OESTERLIN.

Chemische Forschungsgesellschaft m. b. H., München, *Künstliche Wursthülle.* Ein Glasrohr wird in eine 8—10%ig. Lsg. von *Formaldehydpolyvinylacetal* (I) in einem Gemisch von 6 (Teilen) Bzl., 4 Methylenchlorid, 4 A. getaucht, der Überzug nach dem Trocknen abgenommen, mit W. behandelt, dann auf die 3—4-fache Länge gezogen u. getrocknet. Hierdurch entstehen Wursthüllen, die wie die natürlichen nicht klar, sondern nur durchscheinend sind. Will man durchsichtige Prodd. erzeugen, so muß I in einer hydrophoben Fl., die keine W.-Kondensation zuläßt, z. B. in Chlf. oder Pentachloräthan, gelöst u. auch die Trocknung in einer die Dämpfe dieser Lösungsmittel enthaltenden Atmosphäre vorgenommen werden. (**E. P. 471 026** vom 8/4. 1936, ausg. 23/9. 1937. D. Prior. 11/4. 1935.) VIELWERTH.

XVII. Fette. Seifen. Wasch- u. Reinigungsmittel. Wachse. Bohnermassen usw.

A. Berczeller, *Gekörnte aktive Erden.* Inhaltlich ident. mit C. **1937**. II. 2453. (Petroleum **33**. Nr. 25. 1—3. 23/6. 1937. Baia-Mare.) WITTKA.

—, *Citronensamenöl.* Citronensamen enthalten bei einem W.-Geh. von 8% ca. 35% Öl, welches sich durch Pressung oder Extraktion gewinnen läßt. Kalt gepreßtes Öl ist hell orangefarben, warm gepreßtes oder extrahiertes Öl rötlich braun. Der Geruch ist leicht citronenartig, der Geschmack schwach bitter. Raffiniertes Öl eignet sich zu Nahrungszwecken, das Rohöl ist ein gutes Seifenöl. Das Öl ist schwach trocknend u. enthält ca. 65% fl. u. 25% feste Fettsäuren, die fl. Säuren bestehen in der Hauptsache aus Linolsäure. Außerdem enthält das Öl einen in A. lösl. Bitterstoff, das *Limonin*, bräunliche Krystalle, F. 230°, der Bruttoformel $C_{23}H_{26}O_7$. Im Original Angaben über

Kennzahlen u. Farbrkk. des Öls nach dem Schrifttum. (Nuova Riv. Olii vegetali Saponi **37**. 277—79. 15/9. 1937.) GRIMME.

H. A. Boekenoogen, *Die Chromatographie und ihre Anwendung auf die Untersuchung von Leinöl.* Kurze Beschreibung des Verfahrens. (Verfkronick **10**. 143—46. Juli 1937. Koog aan de Zaan.) GROSZFELD.

F. H. Lehrberg und **W. F. Geddes**, *Leinuntersuchungen.* III. *Eine refraktometrische Methode zur Bestimmung der Jodzahl von rohen Leinölen.* (II. vgl. C. **1936**. I. 3769.) In der feingemahlenen Leinsaat wird in dem bei Zimmertemp. ausgepreßten Öl bei 25° der Brechungsindex (b) bestimmt u. die Jodzahl (y) nach der Regressionsgleichung: $y = 266{,}18 - 1{,}7980\,b$ berechnet, mittlerer Fehler $\pm 2{,}08$ Einheiten. Der Korrelationsfaktor zwischen beiden Kennzahlen betrug $r = +0{,}980$. Ätherextrakte bewährten sich für die Prüfung nicht. Da weiter der Brechungsindex von Leinöl in seiner Beziehung zur JZ. durch freie Fettsäuren, Oxydation u. Polymerisation beeinflußt wird, ist die Meth. nicht auf Handelsleinöl oder vorher erhitzte oder dumpfige Leinsaat anwendbar. Die Meth. ist hinreichend genau für Überprüfung der Qualität von Leinsaat in verschied. Wachstumsgebieten, von neuen Arten u. Kreuzungen bei Pflanzenzüchtern u. für Ölmühlen als Maß der Trockenfähigkeit ihres Rohmaterials. (Canad. J. Res. **15**. Sect. C. 349—61. Aug. 1937. Winnipeg, Manitoba, Board of Grain Commissioners.) GROSZFELD.

Walter Meyer, *Nachweis von Harzen in fettem Öl oder Firnis.* Meth.: Zur Best. des Geh. an flüchtigen Bestandteilen wird bei 105° getrocknet u. gewogen. Anschließend wird mit alkoh. KOH verseift, der Ä. verjagt, angesäuert u. ausgeäthert. Der Ä. wird abgedampft u. der Rückstand (Fett- u. Harzsäuren) gewogen. Der Rückstand wird mit absol. A. + konz. H_2SO_4 verestert, mit NaCl-Lsg. versetzt, ausgeäthert, der Ä. mit W. neutral gewaschen u. die Ä.-Lsg. mit ganz schwacher Alkalilauge ausgeschüttelt. Die wss. Schicht wird angesäuert, ausgeäthert u. der Ä. verdampft. Rückstand: Harzsäuren. (Dtsch. Apotheker-Ztg. **52**. 1144. 11/9. 1937.) PETSCH.

Joachim Leimdörfer, Budapest, Ungarn, *Sättigen von Doppelbindungen in organischen Verbindungen.* Ungesätt. Bindungen enthaltende organ. Verbb., wie *Fettsäuren, Öle, Fette, Harze, Wachse, Alkohole usw.*, sowie Mischungen derselben, werden in fein verteiltem Zustand bei erhöhten Tempp. in eine oder mehrere Kammern geleitet, in welchen sich, gegebenenfalls auf geeigneten Trägern, Reagenzien befinden, welche sich an die Doppelbindungen anzulagern vermögen (Halogene, HCl, Säureanhydride, NH_4-Halogenide) u. weiterhin solche Reagenzien, welche den Austausch der angelagerten Substituenten gegen die Bestandteile des W. gestatten (W.-Dampf). Die Rk. kann durch Zugabe von NH_3 oder Verbb. desselben so reguliert werden, daß man Endprodd. von einer bestimmten Zus. gewinnt. Z. B. läßt sich eine Fischölfettsäure von der JZ. 118 u. VZ. 6 in eine Säure von der JZ. 56 u. VZ. 109 überführen. — Die Prodd. eignen sich für die Herst. von *Seifen, Schmiermitteln* u. dergleichen. — Vorrichtung. (**It. P. 341 704** vom 7/1. 1936.) DONLE.

Burton-Dixie Corp., übert. von: **Warren C. Burgess**, La Grange, Ill., V. St. A., *Reinigen von Baumwollabfällen.* Die Abfälle werden zunächst durch Klopfen von Staub- u. abtrennbarem Schmutz befreit. Hierauf werden die Abfälle mit einem adsorbierenden Stoff (*Ton, Fullererde, Kieselgur, gepulverter Kalkstein*) in einer Mischvorr. behandelt, worauf der adsorbierende Stoff durch Klopfen u. Absieben entfernt wird. Man gibt jetzt eine frische Menge des adsorbierenden Stoffes hinzu, mischt innig u. fügt nun eine dritte Menge dieses Stoffes zu, worauf nach weiterem innigen Mischen der in der 2. u. 3. Stufe zugegebene adsorbierende Stoff wie oben angegeben entfernt wird. Man benötigt etwa 30—55 (pounds) des adsorbierenden Stoffes für 100 gereinigte Abfälle. Das in den Abfällen befindliche Öl u. Fett wird bis zu weniger als 3% entfernt. (**A. P. 2 093 186** vom 5/6. 1936, ausg. 14/9. 1937.) SCHWECHTEN.

Clarence P. Byrnes, Sewickley, übert. von: **Joseph Hidy James**, Pittsburgh, Pa., V. St. A., *Gewinnung partieller Oxydationsprodukte.* Man verdampft Öle oder KW-stoffe, z. B. Petroleumdestillate, Tieftemp.-Destillate von Lignit, Kohlen usw., stellt eine erhitzte Mischung des Gasdampfes mit Luft, gegebenenfalls auch mit W.-Dampf, her u. leitet sie bei einer Temp., bei der noch keine kontinuierliche, von selbst fortschreitende Verbrennung erfolgt, z. B. zwischen 230 u. 450°, über einen geeigneten Katalysator (komplexe Oxyde oder Verbb. von Metallen mit verschied. Wertigkeiten, z. B. sogenannte „blue oxides" von Mo, die Molybdänylmolybdänat u. Molybdänylmolybdänit enthalten, ferner Chromichromat, Uranyluranat, W-Wolframat, Mn-,

V-Verbb., $CoMoO_3$, $CoMoO_2$, $(UO_2)_2V_2O_5$; Salze, deren Säureteil sich von Ti, Nb, Mo, Ta, W, U, V, Cr, Mn, Zr, u. deren bas. Teil sich von Fe, Cu, Ni, La, Co, Th ableitet). Die Ausbeuten sind von der Wahl der Rk.-Bedingungen, wie Luftmenge, Art des Katalysators, Strömungsgeschwindigkeit, Temp., weitgehend abhängig. Wenn man Aldehydfettsäuren erhalten will, muß die Temp. zwischen der Bldg.-Temp. von Aldehyden u. der Temp., bei der fortschreitende Verbrennung erfolgt, gehalten werden. — Man verwendet z. B. als Katalysatoren „blue oxides" von Mo auf Asbestträger von 1 cm Dicke u. 4,4 cm Durchmesser, als Öl eine Gasölfraktion vom Kp. 250—295°; die Luft wird mit einer Geschwindigkeit von 2 l/Min., das Öl in Mengen von 126 ccm/Stde. zugeführt. Kontaktzeit: 0,32 Sek., Temp. des Katalysators: 270°. Vers.-Dauer: 1 Stde. 35 Minuten. Die Abgase enthalten 2,4% CO_2 u. 1% O_2. Man erhält 150 ccm fl. Oxydationsprodd., hiervon ca. 45 Vol.-% Aldehydfettsäuren u. 55% Alkohole, unveränderte KW-stoffe, Prodd. unbekannter Zusammensetzung. — Wählt man etwas höhere Tempp., z. B. gegen 400°, so erreicht man nicht nur partielle Oxydation, sondern auch teilweise Zers. der Oxydationsprodd., höhere Ausbeuten an CO u. CO_2 u. KW-stoffe von geringerer Mol.-Größe als sie die Ausgangsstoffe besitzen, z. B. von der Zus. des Gasolins. Man trennt die Bestandteile durch fraktionierte Destillation. Die Dest. kann unter vermindertem Druck u. in Ggw. von Dampf erfolgen. Hierbei werden die wachsartigen Bestandteile u. die Anhydride hydrolysiert. Die einzelnen Fraktionen (Kpp. 200, 200—250, 250—300, 300—350, 350—400°, Rückstand) werden weiterhin mit NaOH oder $Ca(OH)_2$ behandelt, die nicht verseifbaren Anteile in üblicher Weise raffiniert, die Harzsäureseifen mit H_2SO_4 zers., mit Petroleum, Ä., Gasolin u. dgl. gewaschen. — Vorrichtung. (**A. PP. 2 085 221** vom 22/1. 1919, **2 085 499** vom 31/5. 1921, **2 085 500** vom 26/3. 1924, alle ausg. 29/6. 1937.) DONLE.

Clarence P. Byrnes, übert. von: **Joseph Hidy James**, Pittsburgh, Pa., V. St. A., *Behandlung partieller Oxydationsprodukte von Kohlenwasserstoffen.* Eine Mischung, die man durch partielle Oxydation von Petroleumfraktionen erhält u. die Alkohole, Aldehyde, Lactone, Ketone, Ester, Äther u. organ. Säuren enthält, wird einer katalyt. Spaltung, z. B. bei 550° in Ggw. von Ni, unterworfen, wodurch der Anteil an ungesätt. Prodd. erhöht wird. Man behandelt dann mit H_2SO_4 u. führt die Prodd. in Seifen über. — Man kann die Prodd. auch dadurch gewinnen, daß man die katalyt. Oxydation der Ausgangsstoffe im Dampfzustand bei verhältnismäßig hohen Tempp., z. B. bei 520°, vornimmt u. die Verbrennung durch Zufügung von W. oder Dampf verhindert. Als Katalysator verwendet man z. B. V_2O_5. Die anschließende Spaltung erübrigt sich dann. — *Reinigungsmittel.* (**A. P. 2 085 501** vom 12/4. 1935, ausg. 29/6. 1937.) DONLE.

E. I. du Pont de Nemours & Co., übert. von: **Samuel Lenher** und **Luther B. Arnold jr.**, Wilmington, Del., V. St. A., *Emulgiermittel*, bes. für W.-in-Ölemulsionen, bestehend aus öllösl. Salzen von *Sulfonierungsprodd.* (Schwefelsäureester, wie auch echte Sulfonsäuren) n. prim. Alkohole mit 12—18 C-Atomen im Mol., bes. des *Oleinalkohols* (I), die vor der Sulfonierung mit Säuren (*Bor-*, *Phosphor-*, *Essig-*, *Propion-*, *Butter-*, *Benzoesäure*) acyliert sind u. keine anorgan. Salze u. nur geringe Menge W. enthalten. — Das Na-Salz des Schwefelsäureesters des I, der vor der Sulfonierung acetyliert ist, wird langsam auf 125° erhitzt, wobei W. entfernt wird. Nach dem Abkühlen auf 20—25° wird filtriert. Vorteilhaft führt man diese Behandlung in Ggw. von I durch. — 3 (Teile) dieses Prod. werden mit 1 I u. 396 eines Leichtmineralöles (30 Sek. Saybolt) gemischt. Man erhält ein selbstemulgierendes Öl, das zum *Geschmeidigmachen von Fasern* während des Spinnens u. Webens dient. Durch Behandlung mit W. läßt es sich leicht wieder von der Faser entfernen. — Eine Mischung aus 3,3 des obigen Prod., 3,7 I, 1,2 W. u. 91,8 Stoddart solvent dient zur *Trockenreinigung* von Textilien. (**A. P. 2 091 121** vom 12/9. 1934, ausg. 24/8. 1937.) SCHWECHTEN.

Colgate-Palmolive-Peet Co., V. St. A., *Herstellung von Salzen der Schwefelsäureester von teilweise veresterten oder verätherten mehrwertigen Alkoholen.* Zur Herst. von *Reinigungs-*, *Schaum-* u. *Emulgierungsmitteln* werden mehrwertige Alkohole zum Teil mit höhermol. Carbonsäuren verestert oder mit höhermol. Alkoholen veräthert, worauf die freien OH-Gruppen sulfoniert werden. Die H_2SO_4-Ester werden dann mit Aminen oder Oxyaminen neutralisiert. Gegebenenfalls kann die Veresterung u. Sulfonierung auch in einem Arbeitsgang ausgeführt werden. Die Arbeitsweisen sind die üblichen. — Z. B. wird 1 *Monostearinsäureglycerid* mit 2,5 konz. H_2SO_4 15 Stdn. behandelt. Nach dem Auswaschen wird bei Tempp. unter 0° mit *Triäthanolamin* neutralisiert. — *Triäthanolaminsalz des H_2SO_4-Esters des Diäthylenglykolmonolaurinsäureesters.* — *Triäthanolaminsalz des Mono-H_2SO_4-Esters des Propylenglykolmonomyristinsäureesters.* —

Triäthanolaminsalz des Mono-H_2SO_4-Esters des Diäthylenglykolmonoölsäureesters. — *Triamylaminsalz des Mono-H_2SO_4-Esters des Äthylenglykolmonoölsäureesters.* — *Triäthanolaminsalz des Mono-H_2SO_4-Esters des Dioleylglycerinäthers.* — *Monoäthanolaminsalz des H_2SO_4-Esters des Glycerindipalmitinsäureesters.* (**F. P. 812 793** vom 30/10. 1936, ausg. 18/5. 1937.) EBEN.

Union Carbide and Carbon Corp., New York, übert. von: **Jacob N. Wickert**, Charleston, W. Va., V. St. A., *Wasch- und Emulgiermittel*, bestehend aus neutralen, wasserlösl. Salzen der Schwefelsäureester gesätt., sek. verzweigter einwertiger aliphat. Alkohole, die mindestens 8 C-Atome im Mol. besitzen. Geeignete Alkohole, die den genannten Estern zugrunde liegen, sind z. B. *3-Methylheptanol-(2)*, *3-Äthylundecanol-(6)*, *5,11-Diäthylpentadecanol-(8)*. (**A. P. 2 088 020** vom 10/1. 1935, ausg. 27/7. 1937.) SCHWECHTEN.

Electric Smelting & Aluminium Co., übert. von: **Fay H. Guernsey**, Cleveland, O., V. St. A., *Reinigungsverfahren zum Beispiel für Textilien*, gek. durch Verwendung eines Gemisches von Reinigungsmitteln verschied. Löslichkeit. Beim Reinigen wird die reinigende Wrkg. des schnell lösl. Anteils des Gemisches verbraucht, ehe der andere Teil des Reinigungsmittelgemisches in Lsg. geht. Danach soll die reinigende Wrkg. des anderen Anteils des Gemisches einsetzen. (**Can. P. 361 834** vom 12/3. 1934, Auszug veröff. 17/11. 1936.) MÖLLERING.

Deutsche Hydrierwerke Akt.-Ges., Rodleben, *Putzmittel für Fußböden, Möbel oder Stiefel*, enthaltend Veresterungsprodd. von Fettsäuren, Wachs- oder Montansäuren mit Alkoholen, die durch katalyt. Hochdruckhydrierung von Naturharzen oder Harzsäuren erhalten wurden, oder die genannten Alkohole zusammen mit anderen Harzen, Wachsen oder Fettstoffen. — Ein Fußbodenwachs besteht z. B. aus 5 Teilen *Carnaubawachs*, 5 Teilen *Ozokerit*, 21 Teilen *Paraffin*, 70 Teilen *Terpentinöl* u. 5 Teilen *Harzalkohol*, der durch katalyt. Hochdruckhydrierung von Kolophonium erhalten wurde. 4 weitere Beispiele. (**It. P. 345 830** vom 26/10. 1936.) DERSIN.

Cyrille Roy, St.-Phileman Nord, Quebec, Can., *Ofenschwärze*, bestehend aus Graphit, Schmalz, Gasolin, Seife, Terpentinöl u. Wasser. (**Can. P. 362 500** vom 15/1. 1936, ausg. 8/12. 1936.) SCHREIBER.

Alf Olsen, Über die Dehydrierung von Heringsölen. Dresden: Dittert. 1937. (46 S.) 8°. M. 2.40.

XVIII. Faser- u. Spinnstoffe. Holz. Papier. Cellulose. Kunstseide. Linoleum usw.

Milton Harris und **Arthur L. Smith**. *Der Zustand des Schwefels in oxydierter Wolle.* Inhaltlich ident. mit der C. **1937**. II. 1478 referierten Arbeit. (Amer. Dyestuff Reporter **26**. 413—15. 26/7. 1937.) CARO.

E. C. Sherrard, *Die Chemie des Holzes in Bezug auf dessen gegenwärtige und künftig mögliche Verwertung.* Kurze Übersicht über die techn. Verwendung der wichtigsten Holzbestandteile. (Proc. fifth pacific Sci. Congr. **1**. 543—46. Madison, Wis., USA.) NEUMANN.

F. Komarow und **G. Filimonowa**, *Über die chemischen Vorgänge bei der mikrobiologischen Holzzersetzung.* I. Die Unters. betrifft die Änderung im Geh. an OCH_3, Acetyl, Uronsäuren u. des Red.-Vermögens der Holzsubstanz unter dem Einfl. der Pilztätigkeit. Die Verss. wurden mit Fichten- u. Birkenholz durchgeführt. Bei der Zers. des Fichtenholzes durch *Merulius lacrymans* u. durch *Polyporus destructor* unter natürlichen Bedingungen u. des Birkenholzes durch *Fomes igniarius* kann der relative OCH_3-Geh. des Holzes sehr verschied. Werte erreichen, je nach dem Ligningeh. u. der Pilzart. Der relative Geh. an Acetyl u. Uronsäuren bleibt nahezu unverändert. In Anbetracht der Abnahme der D. des Holzes beim Pilzangriff kann jedoch auf einen Verlust an Acetyl u. Uronsäuren geschlossen werden, welcher offenbar mit der Zers. der Pentosane zusammenhängt. Das Red.-Vermögen des zers. Holzes ist bedeutend höher. Die wss. Extrakte des zers. Holzes enthalten große Mengen Gerbstoffe (45 bis 22% des Extraktes) u. reduzierende Stoffe (6,7—26,2% des Extraktes). Ein Teil der letzteren ist an die Gerbstoffe gebunden. Der wss. Extrakt des zers. Holzes enthält 4,8—10,01% Mineralstoffe. Der wss. Extrakt (organ. Teil) besteht aus 47,7—50,85% C, was etwa dem C-Geh. des Holzes entspricht. Der A.-Bzl.-Extrakt des zers. Holzes enthält weniger einbas. Harzsäuren als das Kolophonium des n. Fichtenholzes (SZ.

82—117 statt 140—180). Im Extrakt von 1%ig. NaOH (des Rückstandes der A.-Bzl.- u. W.-Extraktion) sind Furoide enthalten, ferner Kohlenhydrate, die bei Hydrolyse 8,53—22,38% reduzierende Zucker ergeben. Aus dem Laugenextrakt läßt sich ein Teil der gelösten Stoffe ausscheiden; diese bestehen wahrscheinlich aus Zers.-Prodd. des Lignins. (Chem. J. Ser. B. J. angew. Chem. [russ.: Chimitscheski Shurnal. Sser. B. Shurnal prikladnoi Chimii] **10.** 487—95. 1937.) Schönfeld.

John Adair, *Beizen und Polieren.* I. Dem Beizen der Holzflächen geht die Porenfüllung u. Bleichung voraus. An Beizenarten werden unterschieden W.-Beizen, Pigmentbeizen, chem. Beizen, Spritbeizen u. Ölbeizen. (Decorator **36.** Nr. 423. 47—50. Juli 1937.) Scheifele.

F. Hoyer, *Holzdämpferauskleidung mit devisenersparenden Werkstoffen.* (Korros. u. Metallschutz **13.** 91—98. März 1937. — C. **1937.** I. 1055.) Grimme.

O. G. Ioffe, *Technisch-wirtschaftliche Koeffizienten zur Herstellung von Strohcellulose nach dem Stufenverfahren.* Über die Vorteile der mehrstufigen Kochung des Strohes bei der Herst. von Strohcellulose nach dem Sulfatverfahren. (Mater. zentr. wiss. Forsch.-Inst. Papierind. [russ.: Zentralny nautschno-issledowateski Institut bumashnoi Promyschlennosti Materialy Instituta] Nr. **22.** 195—201. 1937.) Schönf.

H. Wienhaus, *Die Harze der heimischen Nadelbäume, ihre Bestandteile und deren Umwandlung beim Holzaufschluß.* Verteilung der Harze im Holz (Mikroaufnahmen); verschied. techn. Harzgewinnungsverff.; Unterscheidung von Terpentinen (Terpene u. Harzsäuren) u. Überwallungsharzen (Bzl.-Derivv.); Darst., Eigg. u. chem. Umwandlungen zahlreicher Bestandteile von Kiefern- u. Fichtenharzen; Veränderungen der Harze beim chem. Holzaufschluß (bei der Sulfitzellstoffkochung Bldg. von Cymol aus Pinen, das beim Sulfatverf. unverändert bleibt); Harzsäuren, Tallöl, Sulfitlaugenlacton. (Papierfabrikant **35.** Techn. Teil. 385—92. 8/10. 1937. Tharandt, Inst. f. Pflanzenchemie u. Holzforschung.) Neumann.

Erik Hägglund und **Sixten Arnold**, *Über die Bedeutung des Sulfonierungsgrades bei dem Sulfitkochprozeß.* 35. Mitt. *über die Chemie der Sulfitkochung.* (34. vgl. C. **1937.** I. 3429.) Die Verss. ergaben, daß bei genügend langer Sulfitkochung durch W. oder Salzlsg., ohne vorhergehenden Kationenaustausch bedeutende Mengen Lignin gelöst werden können, welche aber techn. prakt. keine Vorteile ergeben. Erfolgt diese Herauslsg. in einem Stadium, bei welchem das Lignin noch unvollständig sulfoniert ist, so entstehen durch dessen leichte Verharzung „Schwarzkochungen". Vermutlich werden bei dieser ersten Sulfonierung Gruppen frei, die vor der Verharzung durch das normalerweise vorhandene Sulfit geschützt werden. (Svensk Papperstidn. **40.** 387—90. 1937. Stockholm, Zentrallabor. d. Celluloseindustrie.) E. Mayer.

N. A. Rosenberger und **A. G. Laube**, *Das Bleichen von Sulfatcellulose.* Beste Ergebnisse liefert mehrstufiges Bleichen (z. B. Kochen, Chlorieren, Kalkbehandlung, Hypochloritbleiche, Nachbehandeln mit Chlorgas). Der Geh. an α-Cellulose ist nach der Hypochloritbleiche, bes. der einstufigen, niedriger als in der verwendeten Sulfatcellulose, während es beim kombinierten Bleichen möglich ist, den α-Cellulosegeh. fast unverändert zu erhalten. Am geeignetsten für das Bleichen ist eine mittlere Cellulose (70—80°). Man erhält beim kombinierten Bleichverf. (Chlorieren mit Chlorgas u. Behandeln mit $Ca(OH)_2$ in der ersten Stufe, Bleichen mit Hypochlorit in der zweiten Stufe) ein Prod. mit einem α-Cellulosegeh. bei 90%. (Mater. zentr. wiss. Forsch.-Inst. Papierind. [russ.: Zentralny nautschno-issledowatelski Institut bumashnoi Promyschlennosti. Materialy Instituta] Nr. **22.** 126—61. 1937.) Schönfeld.

N. N. Nepenin und **W. W. Jakimanski**, *Das Bleichen der Sulfitcellulose mit elementarem Chlor.* Das Bleichen der Sulfitcellulose mit vorangehender Chlorierung liefert eine bessere Cellulose als das einfache oder selbst stufenweise Bleichen mit Chlorkalk. Die Meth. ist in bezug auf Verringerung des Chlorverbrauches u. Erreichung der Ausbleichung ohne Minderung der Kennzahlen um so wirkungsvoller, je härter die verwendete Cellulose. Bei Cellulose mittlerer Härte betrug die Cl-Ersparnis 30% im Vgl. zur einfachen u. 15% im Vgl. zur stufenweisen Chlorkalkbleiche. Die Bleichdauer wird durch Chlorieren sehr herabgesetzt. Zum Chlorieren ist Cl-Gas u. nicht Chlorwasser anzuwenden. Bei einer Konz. von 3% war im Labor. die Chlorierung in 15 Min. beendet, ohne merkliches Entweichen von Cl_2. Nach dem Chlorieren ist es zweckmäßiger, die M. mit NaOH u. nicht mit Kalkmilch zu behandeln. Das Lösen von Chlorlignin erfolgt bei Anwendung von NaOH sehr rasch, die Trennung der lösl. Stoffe kann durch kontinuierliches Waschen auf Vakuumfiltern auf einmal erfolgen. Die NaOH-Behandlung kann unmittelbar nach Chlorierung, ohne Auswaschen mit

W., vorgenommen werden. Dabei wird aber der NaOH-Verbrauch größer sein u. von der Menge der gebildeten HCl abhängen. Im allg. wird der NaOH-Verbrauch den für die Chlorierung verwendeten % Cl_2 gleich sein. Wird die M. zuvor vom Chlorlignin ausgewaschen, so genügt ein NaOH-Zusatz bis auf $p_H = 8$. NaOCl-Bleiche ist der Chlorkalkbleiche aus folgenden Gründen vorzuziehen: Geringerer Aschengeh. der Cellulose (0,11—0,14%), größere Viscosität der Cellulose, niedrigere Cu-Zahl u. etwas höherer Geh. an α-Cellulose, etwas höhere Celluloseausbeute, bessere mechan. Eigg. der Cellulose. Die NaOCl-Bleiche nach der Chlorierung muß in alkal. Medium vorgenommen werden u. zwar derart, daß sie im nahezu neutralen Medium beendet wird (Anfangsalkalität 0,025—0,05% NaOH). Die Stabilisierung der Cellulose kann mit Chlorgas oder mit einer neutralen NaOCl-Lsg. durchgeführt werden; der Cl-Verbrauch beträgt etwa 0,05% der Cellulose. Die Celluloseausbeuten sind bei der kombinierten Gleichung um 2,5—4% höher. (Mater. zentr. wiss. Forsch.-Inst. Papierind. [russ.: Zentralny nautschno-issledowatelski Institut bumashnoi Promyschlennosti. Materialy Instituta] Nr. **22**. 80—125. 1937.) Schönfeld.

S. A. Fotijew, *Verwertung der Sulfitlaugen.* Über den heutigen Stand der Verwertung der Sulfitablauge, unter Gliederung der Verff. u. die Verwertung des Kohlenhydrat-, Ligninsulfonsäure-, Koll.-Teiles der Ablauge usw. (Mater. zentr. wiss. Forsch.-Inst. Papierind. [russ.: Zentralny nautschno-issledowatelski Institut bumashnoi Promyschlennosti. Materialy Instituta] Nr. **22**. 43—79. 1937.) Schönfeld.

O. Kratky, *Die Micellarstruktur von Faserstoffen.* Vf. setzt die bei der Deformation von Celluloseesterfilmen auftretenden Erscheinungen zu deren Micellarstruktur in Beziehung. Die Vorstellung, daß die Struktur von Cellulosefilmen sowohl durch kryst., wie auch durch weniger gut geordnete Anteile u. durch Hohlräume gebildet wird, wobei von der Ansicht, daß die Micellen allseitig geschlossene Gebilde sind, abzusehen ist, steht in Übereinstimmung mit den beobachteten Änderungen der Doppelbrechung bei verschiedenartiger mechan. Einw. auf das Celluloseprodukt. Auch Dehnungsverss. mit Hydratcellulosefilmen sprechen für eine Netzstruktur (vgl. C. **1935**. I. 2180). Jedoch muß den Micellen im Falle, daß sie durchgehenden Hauptvalenzketten entsprechen, eine gewisse Individualität zugesprochen werden. (Silk and Rayon **11**. 714 bis 720. Aug. 1937.) Ulmann.

Alberto Zavagli, *Untersuchung über das Verhalten von Mischgeweben aus Wolle und Kunstseide beim Aufrauhen.* Die Unterss. ergaben, daß bei der Analyse aufgerauhter Gewebe infolge erfolgter mechan. Zerreißungen der Mischkomponenten Minderwerte erzielt werden, da die Löslichkeitsverhältnisse verändert sind. Näheres im Original. (Boll. Laniera **51**. 268—70. Mai 1937.) Grimme.

Quirino Fimiani, *Quantitative Analyse von Fasermischungen.* Richtlinien zur Herst. guter Faserdurchschnittsproben, ihre Auszählung unter dem Mikroskop u. Umrechnung der gefundenen Zahlen auf Gewichts-%. Näheres durch Diagramme. Tabellen u. Formeln im Original. (Textilia **13**. 207—11. April 1937.) Grimme.

Sidney M. Edelstein, *Der Einfluß von Anilinschwarz auf die Bestimmung der Bariumaktivität.* Verbesserung der C. **1936**. II. 222 beschriebenen Meth. zur Best. der Ba-Aktivität. Die mit Anilinschwarz gefärbte Baumwolle wird nach dem Auskochen mit Seife u. Soda noch 1 Stde. mit 1%ig. NaOH gekocht, um alle sauren Bestandteile, die $Ba(OH)_2$ binden könnten, zu entfernen. (Amer. Dyestuff Reporter **26**. 460. 26/7. 1937.) Friedemann.

Jaroslav Ptaček, Kolin a. E., Tschechoslowakei, *Präparat zum Veredeln von Textilstoffen* (Befeuchten, Erweichen, Kochen, Bleichen, Färben usw.). 40—75 (Teile) Türkischrotöl werden kalt mit 5—9 Bzn., 7—13 Terpentin, 2—6 Xylol u. 3—8 Amylacetat vermischt. Dann werden in 6—15 Glycerin (bis 32° Bé) 1—7 Seife kalt oder mittels Kochens gelöst u. diese Lsg. wird der obengenannten Mischung zugesetzt. Der gewonnenen Mischung werden dann in 2,8—3 W. gelöste 0,1—7 Ammon- oder Krystallsoda zugesetzt. Schließlich werden 0,2—3 Ammoniak zugegeben. (**Jug. P. 13 481** vom 14/2. 1936, ausg. 1/9. 1937.) Fuhst.

Imperial Chemical Industries Ltd., übert. von: **Henry Alfred Piggott**, Cheadle Hulme, England, *Textilhilfsmittel.* Hierzu vgl. F. P. 768 732; C. **1935**. I. 648. Nachzutragen ist: Man kann *Methylcetylglucamin* (aus *Glucose* u. *Methylamin* durch katalyt. Hydrierung u. Umsetzung des Rk.-Prod. mit *Cetylbromid*) mit *Äthylenoxyd* (I) umsetzen, das Rk.-Prod. mit *Stearinsäure* (II) bzw. ihrem Chlorid behandeln. Ferner: *β,γ-Dioxy-n-propylamin* mit II erhitzen, bis das Prod. wasserlösl. geworden ist, hierauf mit I

im geschlossenen Gefäß umsetzen. (**A. P. 2 091 105** vom 8/2. 1934, ausg. 24/8. 1937. E. Prior. 15/2. 1933.) Donle.

Röhm & Haas Co., Philadelphia, Pa., übert. von: **Donald H. Powers**, Moorestown, N. J., und **Harold W. Stiegler**, Bristol, Pa., *Netzmittel für alkalische Textilbehandlungsbäder, wie Mercerisierlaugen.* Als solche werden *Äthercarbonsäuren*, wie *Hexyloxy-, Heptyloxy-, Cyclohexyloxy-, Amyloxy-, Benzyloxybuttersäure, Äthoxy-, Phenoxy-, Heptyloxy-, Octyloxyessigsäure*, vorzugsweise zusammen mit *quarternären Ammoniumbasen*, wie *Trimethylbenzyl-, Dimethyltolylbenzyl-, Triäthanolbenzylammoniumhydroxyd* bzw. *Salze aus den genannten Äthersäuren u. Basen* verwendet. (**A. P. 2 076 303** vom 30/1. 1934, ausg. 6/4. 1937.) R. Herbst.

Hugo Weiss und **Ottmar Ritter von Reich**, Deutschland, *Bleichen von Baumwollgeweben und -fasern.* Die gesengten oder ungesengten, entschlichteten oder unentschlichteten u. ungebeuchten Faserstoffe werden mit ätzalkal. Sauerstoffbleichbädern bei Tempp. zwischen 90—100° unter Einschaltung von Zwischenwaschungen behandelt. Die z. B. Na_2O_2 u. Wasserglas als Stabilisator enthaltende Bleichflotte wird vorzugsweise mit kalkfreiem W. angesetzt. Nach dem Bleichen wird die Ware in üblicher Weise gewaschen, gesäuert u. wieder gewaschen. Das Verf. eignet sich bes. für schwer bleichbare Gewebe, z. B. für ägypt. *Macogewebe.* Auch Mischgewebe lassen sich auf diese Weise bleichen. (**F. P. 817 313** vom 3/2. 1937, ausg. 1/9. 1937. D. Prior. 14/2. 1936.) Schwechten.

E. I. du Pont de Nemours & Co., übert. von: **Daniel E. Strain**, Wilmington, Del., V. St. A., *Wasserdichtes Zigarettenpapier* durch Imprägnieren mit den Polymerisationsprodd. von *Estern* von *α-Methylencarbonsäure.* Zum Polymerisieren geeignete Ester sind z. B. die *Methyl-, Äthyl-, Isobutyl-, Cyclohexylester* der *Methacrylsäure* oder der *Acrylsäure*, ferner der *Äthacrylsäure*, der *Phenacrylsäure* u. der *Cyclohexylacrylsäure*, sowie der *Ithaconsäure.* Die Polymerisate werden in organ. Lösungsm. gelöst, z. B. in Toluol oder in Gemischen von Aceton u. Butylacetat. (**A. P. 2 092 817** vom 18/5. 1935, ausg. 14/9. 1937.) M. F. Müller.

California Fruit Growers Exchange, Los Angeles, V. St. A., übert. von: **Gustav Ruoff**, Köln, Deutschland, *Doppelfolie*, bestehend aus einer Metallfolie, einer Pektin- u. Papierschicht. Zum Überziehen von mindestens der Außenseite der Metallfolie dient eine Na-Benzoat, gegebenenfalls Zucker enthaltende Pektinlösung. (**Can. P. 362 939** vom 4/9. 1934, ausg. 29/12. 1936. D. Prior. 16/9. 1933.) Schreiber.

Hercules Powder Co., übert. von: **Eugene J. Lorand**, Wilmington, Del., V. St. A., *Cellulosearalkyläther.* Man behandelt Cellulose mit einem Aralkylhalogenid, das unter der Wrkg. eines Emulgiermittels eine wss. Alkalilsg. dispergiert enthält, deren Menge ca. 200—400 Gewichts-% der Cellulose betragen soll. — 10 g Kolophonium in 270 g Benzylchlorid lösen, unter Rühren 80 g einer 28%ig. NaOH zugeben, mit 25 g Linters vermengen, allmählich auf 70°, nach 48 Stdn. auf 120—130° erwärmen, nach 2 Stdn. 40 g einer 33%ig. NaOH zufügen, weiter dest., bis alles W. entfernt ist. Die Benzylcellulose kann z. B. mit Heptan ausgefällt werden. (**A. P. 2 077 066** vom 20/8. 1934, ausg. 13/4. 1937.) Donle.

Leon Lilienfeld, Wien, Österreich, *Künstlich geformte Gebilde.* Man läßt auf Cellulose in Ggw. von Alkali das Substitutionsprod. eines mehrwertigen Alkohols einwirken, das S, Halogen u. gegebenenfalls O_2 direkt zweckmäßig an verschied. C-Atome eines aliphat. Kerns gebunden enthält. Das erhaltene Rk.-Prod. xanthogeniert man, löst das Xanthogenat auf u. koaguliert u. plastifiziert die geformte Lösung. (**Can. P. 359 552** vom 25/1. 1935, ausg. 4/8. 1936.) Probst.

Giuseppe Donagemma, Varedo, *Herstellung N_2-haltiger Kunstseidefasern.* Man behandelt Stoffe tier. oder pflanzlichen Ursprungs, wie Gelatine, Leim u. Albuminoide, mit Sulfiden oder anderen Lösungsmitteln, vorzugsweise mit dem Sulfid des C oder Na, u. läßt vor, während oder nach dieser Behandlung Alkalien oder W. einwirken, so daß eine verspinnbare Lsg. erhalten wird. Das Spinnbad kann je nach der erwünschten Faserart verschied. zusammengesetzt sein u. z. B. anorgan. (H_2SO_4) u. organ. Säuren zusammen mit einfachen [Na_2SO_4, $NaHSO_4$, $Zn(HSO_4)_2$] oder zusammengesetzten Salzen, Glucose, Amiden u. ähnlichen Stoffen enthalten. Die N_2-haltige Lsg. kann auch zusammen mit Celluloselsgg., wie Viscose, Kupferoxydammoniakcellulose- u. Acetylcelluloselsg., versponnen werden. Die erhaltenen Kunstseidefäden können noch durch ein Fixierbad geführt werden, das Aldehyde, einfache oder zusammengesetzte Salze oder Albumine enthält oder nur aus W. besteht. Die erhaltenen Fasern haben wollähnliche Eigg. u. sind durch eine hohe Reißfestigkeit ausgezeichnet. Z. B. 75 g

Handelsgelatine werden in 20 g CS_2 oder Na_2S oder anderem Alkalisulfid gelöst u. nach Zufügung von 100 g W. u. 4 g Na_2CO_3 gut durchgemischt. (**It. P. 345 931** vom 12/10. 1936.) PROBST.

Tubize Chatillon Corp., New York, N. Y., übert. von: **Henri L. Barthélemy** und **Edward E. Huffman**, Rome, Ga., V. St. A., *Acetylcellulose von verbesserter Klarheit.* Cellulose wird unterhalb 90° getrocknet, bis ihr Feuchtigkeitsgeh. ca. 3% beträgt, ein- oder mehrmals mit einem Gemisch, das die 8—14-fache Menge Eisessig (bezogen auf die nach erfolgter Acetylierung vorhandene Menge Essigsäureanhydrid, I) u. mindestens die 2,6-fache Menge I (bezogen auf Cellulose) in Ggw. einer anorgan. Säure (H_2SO_4 66° Bé.) enthält, acetyliert. (**A. P. 2 082 238** vom 6/3. 1935, ausg. 1/6. 1937.) DONLE.

Henry Dreyfus und **Alexander Dickie**, London, *Schrumpfverfahren für acetonlösliche Acetatseide.* Die Behandlung erfolgt mit einer Mischung aus 60—70% Methylen- oder Äthylenchlorid mit Bzl., Toluol, Xylol oder anderen KW-stoffen. Der Schrumpfeffekt soll 10—25% betragen. (**Can. P. 362 287** vom 19/6. 1933, ausg. 1/12. 1936.) SCHINDLER.

Camille Dreyfus, New York, N. Y., übert. von: **George Schneider**, Montclair, N. J., V. St. A., *Wasserfestmachen von Geweben aus Acetatseide.* Auf die Gewebe wird eine Schicht Cellulosederivv. (I) aufgebracht, das Ganze dann mit einem Lösungsm. für I behandelt, erhitzt u. unter Druck miteinander verklebt. (**Can. P. 362 288** vom 5/11. 1934, ausg. 1/12. 1936. A. Prior. 14/11. 1933.) SCHINDLER.

Howards & Sons Ltd., Ilford, Essex, und **Ritchie Hart Lock**, Chigwell, Essex, England, *Weichmachungsmittel für Celluloseester.* Zur Herst. von *Lacken, Filmen* u. a. *plast. Massen* aus *Celluloseacetat* oder *-triacetat* u. *Nitrocellulose* dient als Weichmacher das *Triacetat* des *Glycerinmonolactats* (I), dessen Herst. erläutert wird. Zur Herst. von Lacken u. *Überzügen* kann das I in Mengen von 25—150% u. zur Herst. von *Formkörpern* unter Hitze u. Druck in einer Menge von ca. 40% der Celluloseester in die Lsgg. derselben eingearbeitet werden. Es dient auch zur Herst. von klebenden Zwischenschichten in *Verbundglas.* (**E. P. 467 510** vom 17/12. 1935 u. 8/12. 1936, ausg. 15/7. 1937.) EBEN.

XIX. Brennstoffe. Erdöl. Mineralöle.

A. A. Laritschtschew, *Über die Bildung einer tertiären Kohle im Gebiete des Flusses Ob.* (Chem. festen Brennstoffe [russ.: Chimija twerdogo Topliwa] **8.** 201—07. März 1937.) SCHÖNFELD.

O. D. Russanowa, *Die Zusammensetzung von Humuskohlen. Über die Untersuchung der Kohlesubstanzen.* Sämtliche Komponenten der Kohle können in prim. u. sek. geteilt werden. Zu den prim. gehören die durch allmähliche Umwandlung der pflanzlichen Gewebe in Kohle gebildeten Elemente. Im Verlauf ihrer Bldg. gingen sie nicht durch das Stadium des Hydrosols, weshalb ihre Struktur mit dem Ausgangsmaterial zusammenhängt. Die sek. Komponenten haben bei ihrer Bldg. weitgehende Änderungen erlitten, sie gingen über das fl. oder Hydrosolstadium in Kohle über u. hängen deshalb in ihrer Struktur nicht mehr mit dem Pflanzengewebe zusammen. Zu den prim. Komponenten gehören durchsichtige, halbdurchsichtige u. undurchsichtige. Die durchsichtigen entstehen durch Gelierung, bei ausreichender Feuchtigkeit u. durch anaerobe Zersetzung. Zu unterscheiden sind Prodd. einfacher u. überlagerter Umwandlungsvorgänge. Prodd. einfacher Vorgänge: 1. Gagatartige Kohleelemente (prim. gelierte Prodd.); verkohlte Stücke, eingeschlossen in mit organ. Substanz angereicherte Tongesteine, in den obersten Schichten der mittelasiat. Kohlen vorkommend; schwarz, glänzend, muscheliger Bruch; zeigt Struktur der Pflanzenstengel oder ist ohne Struktur, ähnlich Vitrit. Im Schliff zeigen diese Kohlen hellere Nuancen als Vitrit. 2. Vitritartige Elemente. 3. Xylovitritelemente. Ungleichmäßig rotbraun, bestehen aus zerfallenden Klumpen. Ausgangsmaterial für Xylovitritbildungen, Gagate u. die Hauptmenge der Vitrite sind Pflanzenstengel. — Prodd. überlagerter Prozesse: Sie tragen die Spuren von 2 verschied. Umwandlungsprozessen u. werden deshalb als „Fusenovitrit" usw. bezeichnet. Es gehören hierzu z. B. „punktierte Vitrite", braun bis tiefbraun, mit winzigen hellgelben Punkten. Vitrenofusitelemente, gebildet durch Gelierung u. spätere Fusitierung (Prodd. sek. Fusitierung). — Oxydierte Prodd. einfacher Umwandlungsprozesse. Hierzu gehören Xylenelemente u. Fusit. — Sek. Komponenten der Kohle: Zu diesen gehören: 1. Koagulen; unter Mikroskop gelbbraun bis

rötlich, aus einzelnen Klümpchen zusammengesetzt; findet sich in nahezu allen Kohlen. Bei geringer Vergrößerung körnig. Koagulenreiche Kohle ist matt, hart, mit körnigem Bruch. Eine solche Kohle steht Durit nahe. Kommt mitunter in Schichten bis zu 10 cm Dicke nahezu rein vor. 2. Euvitrit (Euvitren), die verbreitetste syneroide Kohlebildung. Fleischrot unter Mikroskop; bildet unregelmäßig verzweigte Adern. 3. Opakoide, undurchsichtige Bildungen. (Chem. festen Brennstoffe [russ.: Chimija twerdogo Topliwa] 8. 207—16. März 1937.) SCHÖNFELD.

A. A. Falkowskaja, *Über die Verwitterung von Sapropeliten.* Reine Sapropelpräpp. aus entbituminisierter Bogheadkohle wurden mit 2%ig. NaOH unter Druck extrahiert, zwecks Entfernung der Humusbestandteile. Die Extraktionsrückstände wurden bis zu 6 Monaten im Luftstrome erhitzt. Mit der Oxydationsdauer steigt die Menge der alkalilösl. Stoffe bis auf 70—75% nach 5—6 Monaten. Die alkalilösl. Prodd. standen den natürlichen Huminsäuren sehr nahe, unterscheiden sich aber von den letzteren durch höheren Geh. an Carboxylgruppen, geringeren Geh. an phenol. OH-Gruppen u. die Ggw. von akt. Gruppen, welche mit $Ba(OH)_2$ reagieren, sich aber nicht mit Diazomethan methylieren lassen. (Chem. festen Brennstoffe [russ.: Chimija twerdogo Topliwa] 8. 216—21. März 1937.) SCHÖNFELD.

G. O. Nussinow, *Experimentaluntersuchung des Eisen-Sodaverfahrens der Gasreinigung von schwefelarmem Generatorgas.* Unterss. des „*Ferrox*"-*Verfahrens.* Das Eisensodaverf. eignet sich auch für die Entschwefelung von S-armem Generatorgas (2 g H_2S/cbm). Die Entschwefelung läßt sich bis auf S-Spuren treiben, jedoch ist dann das Verf. unrentabel. Das Optimum wird erreicht bei 95%ig. Entschwefelung, was bei einem S-armen Generatorgas etwa 0,1 g H_2S/cbm oder 0,007 Vol.-% entspricht. Optimaler $Fe(OH)_3$-Geh. der Lsg. 4—5 g/l, optimaler Na_2CO_3-Geh. ca. 6 g/l, Gesamtalkalität ($Na_2CO_3 + NaHCO_3$, je nach dem CO_2-Geh. des Gases) durchschnittlich 30 g/l. Günstigste Berieselungsintensität des Gases 5 l Fl. pro cbm. Zu empfehlen ist ein 150—200%ig. Überschuß über die stöchiometr. Menge unter der Bedingung, daß die Fl. mit einer Geschwindigkeit von 3—4 l/Min. pro m Füllung fließt. Der Absorptionskoeff. entspricht 3 g S/qm u. Stde. (bezogen auf die logarithm. Differenz der S-Konz. im Ausgangs- u. gereinigten Gas). Optimale Temp. der Regeneration der Fl. 35—40°, optimale Lüftungsintensität 6—7 cbm Luft pro kg absorbierten S bei einer Kontaktdauer der reagierenden Phasen von 35—40 Minuten. Der vom Filtrierapp. anfallende S enthält im Mittel 50% Feuchtigkeit u. 20—25% Asche; Konsistenz pastenartig, Farbe graubraun, Ausbeute 85% des absorbierten S. Der Sodaverbrauch beträgt etwa 0,7 kg pro kg absorbierten S, ausgehend von $FeSO_4$, u. 0,4 kg/kg S, ausgehend von Hydraterzen. Der Fe-Verbrauch beträgt 0,3 kg $Fe(OH)_3$/kg S. (Chem. festen Brennstoffe [russ.: Chimija twerdogo Topliwa] 8. 271—85. März 1937.) SCHÖNFELD.

L. M. Newjashskaja, K. L. Wassiljuk, P. N. Nikolajew, P. P. Tschirkow und **L. Je. Fedorow**, *Entphenolung von Abwässern bei der Torfvergasung.* Das Abwasser einer Gasgeneratoranlage enthielt im Liter 45—47 g Essigsäure, 12—20 g N u. 5—18 g bromierbare Verbb., berechnet auf Phenol. Durch Behandeln mit Kalk läßt sich Entphenolung nicht erreichen. Es wurde deshalb noch die Zwischenschaltung einer Anlage zum Durchleiten der Ammoniakwasserdämpfe durch Kalkmilch oder NaOH vorgesehen (bei 100°). Der Phenolgeh. konnte auf diese Weise so erniedrigt werden, daß das Abwasser ca. 60 mg/l Phenol statt ursprünglich 1,35 g enthielt. (Chem. festen Brennstoffe [russ.: Chimija twerdogo Topliwa] 8. 286—94. März 1937.) SCHÖNFELD.

N. A. Orlow und **F. S. Beloussow**, *Die höheren Kohlenwasserstoffe von Koksteer.* Übersicht. (Chem. festen Brennstoffe [russ.: Chimija twerdogo Topliwa] 8. 246—55. März 1937.) SCHÖNFELD.

K. B. Waisselberg, *Hydrierung der Komponenten von Alexandrijsky-Braunkohle.* Eine Braunkohle, welche beim Schwelen 20,4% Teer u. 52,8% Koks ergeben hat, wurde als solche u. nach Zerlegen in Bitumen, Humine usw. hydriert. Die Hydrierung erfolgte bei einem Anfangsdruck von 100 at bei 450° (2½ Stdn.). Das Bitumen A (Montanwachs, 17,52% der Kohle) lieferte beim Schwelen 77,0% Teer u. 5,0% Schwelkoks. Das Bitumen ließ sich leicht hydrieren, auch ohne Katalysator, u. ergab im Durchschnitt 72% Öl, 1—2% Rückstand u. 20—22% Gas. Das Hydrierungsprod. war ein Gemisch von Paraffin- u. cycl. KW-stoffen. Die Bzn.-Fraktion enthielt keine Phenole. Die Huminsäuren, erhalten aus der entbituminisierten Kohle durch Behandeln mit 5%ig. NaOH, ergaben beim Schwelen 6,2% Teer u. 67,6% Koks. Die Hydrierung ergab unerwartete Resultate, insofern als aus der Mittelölfraktion (175—325°) zwischen 280 bis 300° krystallin. Paraffine übergegangen sind, was der Ggw. unlösl. polymerisierter

Bitumina zugeschrieben werden muß. Die Hydrierung der Huminsäuren verläuft äußerst schwach u. ergibt ohne Katalysatoren nur geringe Mengen fl. Prodd. (8,7%). Zusatz von Fe_2O_3 erhöht aber die Ölausbeute auf 18,5%, Zusatz von MoS_3 auf 45% (der organ. M.). Die fl. Hydrierungsprodd. enthalten Phenole u. sind ausgesprochen aromat. Natur. Der bei 500° erhaltene Schwelkoks (16% Asche) ergab bei der Hydrierung ohne Katalysator 25,9% Öl, um weniges mehr bei Ggw. von Katalysatoren (31,6% mit Fe_2O_3, 33,7% in Ggw. von MoS_3). Bei der Hydrierung während 3 Stdn. bei 450° in Ggw. von 10% MoS_3 ergab der Koks: Fraktion bis 175°: Aromaten + Olefine 27,1%, Naphthene 72,9%. Fraktion 175—325°: Phenole 16%, Aromaten + Olefine 56,6%, Naphthene 27,4%, Paraffine 0%. Die Braunkohle selbst lieferte bei der Hydrierung 35,9% Öl ohne Katalysator, 51,2% Öl in Ggw. von Fe_2O_3 u. 56,3% in Ggw. von MoS_3 (berechnet auf die organ. Substanz). Die Kohlehydrierung verläuft in einer Richtung, die als das Resultat der Hydrierung des Bitumens u. der Humine zu betrachten ist; die Asche wirkt stark katalytisch. Katalysatoren begünstigen vor allem die Spaltung der Humine u. haben nur geringen Einfl. auf die Spaltung des Bitumens. Die von Asche befreite Kohle ergab bei der Hydrierung 46,5% Rückstand, die aschehaltige nur 28,7%. Die Ölausbeute aus der aschefreien Kohle betrug 26,1%, gegenüber 35,9% aus der unbehandelten Kohle. CaO, SiO_2 u. FeS_2, zugesetzt in einer ihrem Geh. in der Asche entsprechenden Menge, waren ohne Einfl. auf die Hydrierung der aschefreien Kohle. 2% Fe_2O_3 steigerte die Ölausbeute um 4%. 5% Fe_2O_3 ergaben mit der aschefreien Kohle 42,2% Öl. SiO_2 vermindert die Koksbldg. in Ggw. von MoS_3 u. steigert die Ölausbeute. (Chem. festen Brennstoffe [russ.: Chimija twerdogo Topliwa] **8**. 232—46. März 1937.) SCHÖNFELD.

Gustav Egloff, *Das Problem der Korrosion durch Öl.* (Oil Weekly **85**. Nr. 4. 61—62. 5/4. 1937. — C. **1937**. II. 468.) WALTHER.

Erwin Reisemann, *Aktive Kohle in der Mineralölindustrie.* Übersicht über Verwendung von akt. Kohle in der Mineralölindustrie, bes. des Supersorbonverf. zur Gewinnung von leichtsd. KW-stoffen u. Flüssiggas aus Erd- u. Raffineriegasen u. den Gasen des FISCHER-TROPSCH-Verf., u. des Benzorbonverf. für Bzl. aus Leucht- u. Kokereigasen. (Oel Kohle Erdoel Teer **13**. 107—12. 1/2. 1937.) WALTHER.

S. Roginski und **A. Schechter**, *Untersuchung der Ölspaltung in der kondensierten Entladung.* Aus den (nach der Literatur zusammengestellten) thermochem. Daten der Bldg. von C_2H_2 aus KW-stoffen folgt, daß der Energieaufwand am größten bei Paraffinen u. am geringsten bei Aromaten sein wird. In der Paraffinreihe nimmt der Energieaufwand ab mit zunehmendem Mol.-Gewicht. In der Reihe der Olefine, des Bzl., Cyclohexans usw. nimmt dagegen der Energieaufwand mit dem Mol.-Gew. zu. Es wird gezeigt, daß in der Regel die prim. Verluste bei der therm. Spaltung geringer sind als bei der Entladung. In thermochem. Beziehung zeigen Schweröle einen klaren Vorzug gegenüber CH_4. Die Spaltverss. zu C_2H_2 wurden deshalb 1. mit Heizöl (Masut), als einem Öl, welches vorwiegend aus Paraffinen u. Cycloparaffinen besteht, u. 2. mit Anthracenöl durchgeführt. Die Spaltung wurde in der Entladung von Kondensatoren durchgeführt, welche mit einem Transformator bis 12 000 oder bis 40 000 V geladen u. im Rk.-Raum entladen wurden. Der C_2H_2-Geh. des Gases (der Heizölspaltung) änderte sich wenig mit der Spannung u. Kapazität (von 0,06 μF bis 0,25 μF); er betrug etwa 20—25%. Der Energieaufwand pro 1000 l C_2H_2 schwankte von 360—3,2 kWh; er hängt ab von der Kapazität der Kondensatoren u. kann auf unter 8 kWh gesenkt werden (vgl. PETERS u. PRANSCHKE, C. **1930**. II. 1308). Bei der Anthracenspaltung wurde in einem typ. Vers. ein Gas der Zus. 26% C_2H_2, 2,6% Olefine, 66% H_2, 9,2% CH_4, 0,4% CO erhalten. Der Energieaufwand wird erheblich größer sein als der thermochem. berechnete. (Chem. J. Ser. B. J. angew. Chem. [russ.: Chimitscheski Shurnal. Sser. B. Shurnal prikladnoi Chimii] **10**. 473—86. 1937.) SCHÖNFELD.

A. P. Ssiwertzew, **N. I. Matwejewa** und **T. A. Jurjewa**, *Entfernung der Sauerstoffverbindungen aus Gdowschem Schieferbenzin über magnesiumorganische Verbindungen.* Verss. mit Gemischen von Bzn. mit Isoamyläther u. Isoamylalkohol ergaben, daß durch Erhitzen der Gemische mit C_2H_5J u. Mg-Pulver in Ggw. von kleinen Mengen Dimethylanilin Alkohole u. Äther völlig entfernt werden können. 600 g Schieferbenzin (O_2-Geh. 1,74%) wurden 3 Stdn. mit 120 g C_2H_5J, 36 g Mg u. 20 Tropfen Dimethylanilin gekocht. Das abdest. Prod. blieb 1 Jahr unverändert, während das Ausgangsbenzin sehr unstabil war. Aus der Organo-Mg-Verb. wurde ein Öl erhalten, das 4,78% O enthielt, aber auch 2% S u. Jodverbb. (1,41% J). Sowohl das Bzn. wie die isolierten O-Verbb. enthielten Jod, das durch Kochen mit frisch red. Cu nicht

ganz beseitigt werden kann. Besser ist es deshalb, die O-Verbb. des Bzn. mittels Mg u. C_2H_5Br nach SCHEIBLER (Ber. dtsch. chem. Ges. **52** [1919]. 1905) zu entfernen. 600 g Bzn., 103 g C_2H_5Br u. 36 g Mg-Pulver + 36 Tropfen Dimethylanilin werden 3 Stdn. zum Kp. erhitzt; es bleiben im Bzn. kleine Mengen Halogen zurück, welche sich mit Cu-Schwamm entfernen lassen. (Chem. festen Brennstoffe [russ.: Chimija twerdogo Topliwa] **8**. 255—59. März 1937.) SCHÖNFELD.

John M. Campbell, Wheeler G. Lovell und **T. A. Boyd**, *Relative Klopfeigenschaften von üblichen Motortreibstoffen.* Zündeinstellung, Geschwindigkeit, Gemischverhältnis usw. können das Verhältnis der Klopffestigkeiten von Bznn., z. B. Spaltbenzin u. Destillatbenzin, verschieben. Teilweise ist dies, z. B. auch bei benzolhaltigen Gemischen auf veränderte Verdampfung leichtsd. Anteile zurückzuführen. (SAE Journal **40**. 144—50. April 1937.) WALTHER.

Harold Bottomley, *Ein Bad für konstante Temperaturen für Asphaltlaboratorien.* Beschreibung mit Skizze. (Refiner natur. Gasoline Manufacturer **16**. 227. Mai 1937.) CONSOLATI.

J. A. van Dijk und **J. C. Jacobs**, *Über die Genauigkeit der Kohlenoxydbestimmungen, insbesondere bei geringen Gehalten.* Nach Besprechung der bisher bekannt gewordenen Methoden, ihrer Fehlerquellen u. ihrer Genauigkeit werden Ergebnisse mit hoch-%ig. CO mitgeteilt. Schließlich wird eine neue Arbeitsweise beschrieben, die eine Abänderung der O-Best. in Brennstoffen nach TER MEULEN darstellt. (Gas ['s-Gravenhage] **57**. 288—93. 15/9. 1937. Haag ['s-Gravenhage].) SCHUSTER.

W. I. Karshew, *Über die Methoden zur Untersuchung und zur Analyse der Produkte der Halbverkokung und der destruktiven Hydrierung.* Die bekannten Methoden der Best. der KW-stoffklassen ergeben ungenaue Werte bei ihrer Anwendung auf Bzn. u. Leuchtölfraktionen der Tieftemp.-Verkokung infolge ihres Geh. an O-, S- u. ungesätt. Verbindungen. Eine zuverlässige Meth. der Best. der O-Verbb. ohne andere Verbb. in Mitleidenschaft zu ziehen, ist nicht bekannt. (Chem. festen Brennstoffe [russ.: Chimija twerdogo Topliwa] **8**. 260—71. März 1937.) SCHÖNFELD.

E. H. Zeitfuchs, *Neues System mit Ostwald-Viscosimetern beschleunigt Laboratoriumsarbeit.* In den einen Schenkel des Viscosimeters wird Öl eingegossen bis zu einer Marke. Dann wird das Öl bis zu einer anderen Marke gedrückt, wobei es im anderen Schenkel die Capillare u. das Gefäß mit den Meßmarken füllt. Ein Überschuß an Öl fließt in einen Überlauf. Mit dem Viscosimeter, von dem viele in einem Bad angeordnet werden können, läßt sich sehr schnell arbeiten. (Nat. Petrol. News **29**. Nr. 7. 68 bis 71.) WALTHER.

Jean Benjamin Touston, Frankreich, *Verbrennungskatalysator.* Man besprüht die zu verbrennende Kohle mit einem die Verbrennung beschleunigenden u. die Rauchbldg. vermindernden Salzgemisch, das als Kationen *B, Cr, Mn, Fe, Na, K, Mg, Al, Ca, Ba* oder *Sr* u. als Anionen *Sulfat, Persulfat, Carbonat, Percarbonat, Chromat, Bichromat, Borat, Perborat, Manganat, Permanganat* u. O_2-Verbb. des *P* enthält. — Man löst z. B. 18 kg K_2SO_4, 10 kg Na_2SO_4, 10 kg $B(OH)_3$, 12 kg $Na_2Cr_2O_7$, 2 kg Na_2CO_3, 12 kg $FeSO_4$, 12 kg $MgSO_4$ u. 12,5 kg $MnSO_4$ in 50 l kochenden W., dampft zur Trockne ein u. entwässert das Salzgemisch bei 100—150°. Mit 600 g dieser Mischung in wss. Suspension wird 1 t Kohle vor der Verbrennung besprüht. (**F. P. 814 008** vom 18/2. 1936, ausg. 14/6. 1937.) DERSIN.

Standard Oil Development Co., V. St. A., *Dehydrierungskatalysatoren.* Man mischt eine katalyt. wirksame Substanz mit mindestens 2 Substanzen, die miteinander — unter Ausschluß der katalyt. wirksamen Substanz — sich zu einer Verb. umzusetzen vermögen, die einen wesentlich über der Rk.-Temp. liegenden F. hat u. erhitzt das Gemisch genügend lange Zeit u. auf genügend hohe Temp., um eine wesentliche Erhöhung der mechan. Widerstandsfähigkeit der Katalysatormasse zu erreichen. Die beiden Substanzen können z. B. eine saure u. eine bas. Substanz sein, wobei eine derselben ein schwer reduzierbares Metalloxyd ist. Wählt man das schwer reduzierbare Oxyd (Hauptbestandteil) aus der Reihe der sauren oder amphoteren Oxyde, so ist der 2. Bestandteil ein bas., z. B. ein Erdalkalioxyd. Das bas. Oxyd wird in solchen Mengen zugefügt, daß mindestens 10% — bezogen auf Gesamtkatalysatormasse — hochschmelze Verb. entstehen. Ist umgekehrt der Hauptbestandteil ein bas. Metalloxyd, so wählt man den 2. Bestandteil aus der Reihe der anorgan. Säuren oder sauren bzw. amphoteren Metalloxyde. Man kann die Bestandteile auch so wählen, daß additive Doppelverbb. entstehen (z. B. Mg u. NaF). Als saure Bestandteile sind z. B.

genannt: amphotere Oxyde, wie Al_2O_3, Oxyde u. Säuren der Metalle der 6. Gruppe, Si, Oxyde von Bi, Sn, Pb, Sb, Co, As, V, Oxyde u. Säuren von P u. B; bas. Substanzen: Oxyde u. sonstige Verbb. der Alkalien u. Erdalkalien. Die so erhältlichen Katalysatoren zeigen ihre größte Wirksamkeit bei Rkk. über 480°; genannt sind: Rk. von W.-Dampf u. KW-stoffen, Spalten von KW-stoffen zu Olefinen, Diolefinen u. Acetylenen; Dehydrierung von KW-stoffen, Polymerisation von ungesätt. gasförmigen KW-stoffen zu aromat. KW-stoffen; spaltende Hydrierung von kohlenstoffhaltigen Prodd., Methanolsynth. usw. Verwendet man die verfahrensgemäß gewonnenen Katalysatoren, so kann man bes. die Dehydrierung über unbegrenzte Zeit ausdehnen, ohne daß wegen einer Zers. der Katalysatoren eine Unterbrechung nötig wäre. — Man mischt z. B. mit 1% Graphit u. 2% $B(OH)_3$ ein Gemisch, das aus 4% Cr-Oxyd u. 96% Tonerde besteht u. dadurch erhalten wurde, daß man die Tonerde mit einer Lsg. von Cr-Nitrat sättigte u. auf ca. 180° erhitzte. Man preßt die M. in Pastillen u. erhitzt 20 Stdn. auf 920°. Die Widerstandsfähigkeit der Pastillen steigt von 16,8 kg/qcm auf 91 kg/qcm. Führt man *Butan* bei 480—600° über die Pastillen, so wird es zu 20—50% in ungesätt. Verbb., hauptsächlich *Butylene*, übergeführt. Eine Zers. des Katalysators wird nicht beobachtet. (**F. P. 813 799** vom 20/11. 1936, ausg. 8/6. 1937. A. Priorr. 31/12. 1935 u. 28/1. 1936.) DONLE.

I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges., Frankfurt a. M., *Herstellung von Kohlenwasserstoffen und Abkömmlingen.* Co-Fe- oder Ni-Fe-Verbb. werden einer Wärmebehandlung bei über 500° in Ggw. eines reduzierend wirkenden Gases unterworfen u. als *Katalysatoren* verwendet. (**Belg. P. 418 406** vom 14/11. 1936, Auszug veröff. 30/4. 1937. D. Prior. 30/11. 1935.) MÖLLERING.

Gasoline Products Co., Inc., Newark, N. J., übert. von: **Wright W. Gary**, Great Neck, N. Y., *Herstellung von Olefinen aus Kohlenwasserstoffgasen. Äthan, Propan u. Butan* enthaltende Gase werden bei 1200—1500° F durch *CrNi*-Rohre geleitet u. in *Olefine* übergeführt, die anschließend zu fl. KW-stoffen polymerisiert werden. Durch Ablagerung von C an den Rohrwänden sinkt die Ausbeute. Die Rohre werden zur Reinigung zuerst durch Einleiten O_2-haltiger Gase bei hoher Temp. von C befreit u. dann zur Entfernung einer Oxydhaut mit HNO_3 ausgespült. (**A. P. 2 072 801** vom 30/11. 1934, ausg. 2/3. 1937.) DERSIN.

Universal Oil Products Co., übert. von: **Hans Tropsch**, Chicago, Ill., V. St. A., *Flüssige Kohlenwasserstoffe.* Ein *Propan* u. *Butan* enthaltendes Gas wird durch Erhitzen auf 525—550° unter Drucken von 50—75 at in einer Rohrschlange mit angeschlossener Spaltkammer so kurze Zeit erhitzt, daß nur 20—50% der KW-stoffe in höhere *benzin*artige KW-stoffe übergeführt werden. Aus dem Rk.-Prod. werden sowohl die *fl. KW-stoffe*, wie die KW-stoffe mit < 3 C-Atomen u. der H_2 abgetrennt, worauf das Restgas, das neben *Propan* u. *Butan* noch *Propylen* u. *Butylen* enthält, dem Ausgangsgas zugesetzt u. mit diesem erneut behandelt wird. (**A. P. 2 069 785** vom 15/12. 1933, ausg. 9/2. 1937.) DERSIN.

Gasoline Products Co. Inc., Newark, N. J., übert. von: **Percy C. Keith jr.**, Port Washington, N. Y., V. St. A., *Flüssige Kohlenwasserstoffe aus gasförmigen. Äthan, Propan, Butan* u. 10—25% *Olefine* enthaltende Gase werden auf Tempp. von 1100 bis 1750° F unter Drucken > 50 at erhitzt u. in ein Gemisch von niedrig sd. *fl. KW-stoffen*, die abgetrennt werden, u. *Olefinen* übergeführt, worauf ein hochsd. Öl in den Gasstrom eingeführt wird, um die Spaltrk. zu unterbrechen. Das Gas-Ölgemisch wird dann auf Tempp. von 600—1250° F erhitzt, um eine Polymerisation der *Olefine* zu niedrig *sd. KW-stoffen* zu bewirken, die anschließend von dem hochsd. Öl getrennt werden. (**A. P. 2 082 636** vom 1/2. 1933, ausg. 1/6. 1937.) DERSIN.

Phillips Petroleum Co., Del., übert. von: **Louis H. Fitch**, Bartlesville, Okla., V. St. A., *Kohlenwasserstoffe.* Leicht sd. KW-stoffe, z. B. ein Gemisch von *Butan* u. *Butylen*, werden zuerst bei hoher Temp. u. hohem Druck durch eine Spaltschlange geführt u. in einer Druckkolonne bei niedrigerem Druck fraktioniert, wobei das CH_4 oben abgeführt wird, während eine aus *Butan* u. höheren gasförmigen KW-stoffen bestehende Fraktion zu einer 2. Spaltschlange geführt u. hier bei niedrigerer Temp. u. niedrigerem Druck als in der 1. Spaltschlange erhitzt wird, wobei sich *aromat. KW-stoffe* bilden, die ebenfalls in die Druckkolonne eingeführt werden. Aus der Kolonne wird ein *Bzn.* mit hohem Antiklopfwert abgezogen. (**A. P. 2 072 745** vom 8/10. 1934, ausg. 2/3. 1937.) DERSIN.

Phillips Petroleum Co., übert. von: **Frederick E. Frey**, Bartlesville, Okla., V. St. A., *Polymerisation gasförmiger Olefine.* Man leitet Gase, die gasförmige *Olefine*,

wie *Propylen* oder *Isobutylen*, enthalten, bei gewöhnlichem Druck u. etwa 25° durch eine Kontaktmasse, die aus *Silicagel* u. $AlCl_3$ besteht u. auf einem Drahtzylinder befestigt ist, der sich in schneller Rotation befindet. Die Gase treten von innen in den Zylinder ein u. durchstreichen die Kontaktmasse, von der sie als fl. Polymere abgeschleudert werden. Man erhält *fl. KW-stoffe*, die größtenteils unter 170° siedeten. (**A. P. 2 079 935** vom 17/9. 1934, ausg. 11/5. 1937.) DERSIN.

Phillips Petroleum Co., Del., übert. von: **Louis H. Fitch**, Bartlesville, Okla., V. St. A., *Polymerisation gasförmiger Olefine.* Gase, die unsymm. Olefine mit 4 bis 8 C-Atomen, z. B. *Isobutylen* oder *Trimethyläthylen* oder *unsymm. Methyläthyläthylen* enthalten, werden mit Lsgg. von $FeCl_3$, $ZnCl_2$ oder $AlCl_3$ in Alkoholen, wie CH_3OH, *A* oder *Isopropylalkohol* unter Druck bei etwa 70° im geschlossenen Gefäß erhitzt u. zu fl. KW-stoffen polymerisiert. (**A. P. 2 084 082** vom 26/1. 1934, ausg. 15/6. 1937.) DERSIN.

Phillips Petroleum Co., Del., übert. von: **Jesse A. Guyer**, Bartlesville, Okla., V. St. A., *Polymerisation von Olefinen. Olefine* enthaltende Gase werden durch Wärmeaustausch vorgewärmt u. unter einem Druck > 35 at in einer Heizschlange auf etwa 800—900° F erhitzt, worauf sie in einem mit Einsatzrohren versehenen u. als Wärmeaustauscher ausgebildeten Rk.-Ofen zu *fl. KW-stoffen* polymerisiert werden. In einer Kolonne werden anschließend die fl. Polymeren von den Restgasen getrennt. (**A. P. 2 087 540** vom 11/8. 1934, ausg. 20/7. 1937.) DERSIN.

N. V. de Bataafsche Petroleum Maatschappij, Holland, *Polymerisation von Olefinen.* Tert. Olefine werden mit wss. Mineralsäure von wenigstens 50% Geh. bei wenigstens 100° (vorzugsweise mindestens 125°) bei erhöhtem Druck behandelt. — Z. B. *Isobutylen* durch 3—10%ig. H_2SO_4, die auf 150—250° geheizt ist, durchpressen. Es entstehen z. B. mit 23% Ausbeute (berechnet auf durchgeleitetes Isobutylen) Polymere, die zu 83% aus Diisobutylen u. zu 17% aus Triisobutylen bestehen. (**F. P. 815 379** vom 23/12. 1936, ausg. 10/7. 1937. A. Prior. 23/12. 1935.) ALTPETER.

Standard Oil Co., Chicago, Ill., übert. von: **Robert F. Ruthruff**, Hammond, und **Ward E. Kuentzel**, Whiting, Ind., V. St. A., *Polymerisation von Olefinen.* Man leitet *Propylen* u. *Butylen* enthaltende Gase bei Tempp. von 450—550° F u. Drucken von 14—70 at über Katalysatoren, die aus Doppelsalzen wie *Natriumchloraluminat, Lithiumchloraluminat, Ca-, Ba-, Cu-Chloraluminat, Natriumbromaluminat, Quecksilberbromaluminat* oder *Antimonbromaluminat* auf Trägern bestehen. Die Doppelsalze werden durch Zusammenschmelzen der Metallhalogenide erhalten. (**A. P. 2 082 520** vom 17/12. 1934, ausg. 1/6. 1937.) DERSIN.

Auguste Firmin Galvin, Frankreich, *Brennstoff.* Man mischt *Teer-, Schiefer-* oder *Erdöl* mit 10% *Bzl.* u. 5—10% *Spiritus*, läßt wenigstens 24 Stdn. stehen u. dest. mittels W.-Dampf, den man in einer Rohrschlange durch das Dest.-Gefäß leitet, oder mit Hilfe einer elektr. Heizvorrichtung. (**F. P. 809 444** vom 16/11. 1935, ausg. 8/3. 1937.) BEIERSDORF.

Degea Akt.-Ges. (Auergesellschaft), Berlin, *Katalysator für die Kohlenoxydentfernung* aus Verbrennungsgasen, bes. diejenigen aus Verbrennungskraftmaschinen. Als Träger dienen Späne oder dgl. von in der Hitze u. bei der Oxydation bei hohen Tempp. widerstandsfähigen Metallverbb. (Spezialstähle, die Al, Cr, Ni oder dgl. enthalten, wie z. B. „Sicromal", Nicrotherm), auf denen Edelmetalle wie Pd niedergeschlagen werden, nachdem gegebenenfalls zuvor die Trägermetalle durch Oxydation oder Erhitzung eine Oxydschicht erhalten haben. (**F. P. 814 695** vom 8/12. 1936, ausg. 28/6. 1937. D. Prior. 16/3. 1936.) HAUSWALD.

Sinclair Refining Co., New York, N. Y., übert. von: **Reading B. Smith**, Hammond, Ind., V. St. A., *Extrahieren.* Die zu behandelnde Fl. wird im Gegenstrom mit einem Lösungsm. in einer aus mehreren voneinander getrennten Abteilungen bestehenden Kolonne extrahiert, wobei die schwere Fl. (Raffinatphase) jeweils aus der oberen Abteilung u. die leichtere Fl. (Extraktphase) jeweils aus der untern Abteilung abgezogen u. in der Mitte der jeweils zwischen beiden liegenden Abteilung gemischt u. in dieser auch entsprechend ihren DD. getrennt werden. Das Raffinat wird oben u. der Extrakt unten aus der Kolonne abgezogen. Auf diese Weise kann z. B. *Schmieröl* mit *Nitrobenzol, Furfural* u. dgl. extrahiert werden. (**A. P. 2 082 034** vom 10/12. 1935, ausg. 1/6. 1937.) E. WOLFF.

Associated Oil Co., San Francisco, übert. von: **Arthur Lazar** und **Joseph V. Crenna**, Concord, Cal., V. St. A., *Dampfzylinderöl*, bestehend aus einem hierfür geeigneten KW-stofföl mit einem geringen Geh. an organ. Säuren, wie Öl-, Stearin-,

Naphthen- oder Sulfonsäure, dem geringe Mengen (0,01—0,1%) Erdalkalioxyde oder -hydroxyde, wie CaO, $Ca(OH)_2$, MgO oder $Mg(OH)_2$, zwecks Bldg. emulgierend wirkender Seifen zugesetzt sind, die bei Tempp. von etwa 260° nicht zers. werden. Die Mischung wird zweckmäßig bei einer Temp. von etwa 150° vorgenommen. Dieses Gemisch kann zu etwa 10—20% einem aus gesätt. KW-stoffen bestehenden Dampfzylinderöl zugefügt werden. (**A. P. 2 084 531** vom 31/10. 1930, ausg. 22/6. 1937.) GRÄGER.

Associated Oil Co., San Francisco, übert. von: **Arthur Lazar** und **Joseph V. Crenna**, Concord, Cal., V. St. A., *Herstellung von Dampfzylinderöl.* Um zur Schmierung von Dampfzylindern geeignete Öle, die im wesentlichen aus gesätt. KW-stoffen bestehen, emulgierbar zu machen, werden diesen Ölen geringe Mengen (0,01—0,1%) öllösl. Erdalkaliseifen, bes. von in Petroleum befindlichen organ. Säuren, z. B. Ca- oder Mg-Naphthenat, zugesetzt. Diese Seifen werden bei den in der Dampfmaschine auftretenden Tempp. von etwa 260° nicht zersetzt. (**A. P. 2 084 532** vom 29/5. 1936, ausg. 22/6. 1937.) GRÄGER.

Wilhelm Reerink, Überblick über die Entwicklung der Steinkohlenverkokung in den letzten 10 Jahren. Düsseldorf: Verl. Stahleisen. 1937. (12 S.) 4°. Gruppe A, Nr. 193 = Verein f. d. bergbaulichen Interessen, Essen. Verein dt. Eisenhüttenleute, Düsseldorf. Kokereiausschuß. Bericht. Nr. 69/1. M. 1.44.

Gasbeleuchtung. Taschenbuch für Gasingenieure. Hrsg. vom **Deutschen Verein v. Gas- u. Wasserfachmännern** e. V., Berlin, München u. Berlin: Oldenbourg. 1937. (93 S.) 8°. M. 4.50.

XX. Sprengstoffe. Zündwaren. Gasschutz.

A. Michel-Lévy, *Anwendung der Photographie auf das Studium der durch die Detonation von Sprengstoffen hervorgerufenen Leuchterscheinungen.* Zusammenfassung früherer Arbeiten (vgl. C. **1937**. I. 526. 5088; **1936**. I. 939). 17 photograph. Aufnahmen. (Bull. Soc. franç. Photogr. Cinématogr. [3] **24** (79). 125—32. Juli 1937.) SCHLÖTZER.

G. Salzmann, *Untersuchungen über die Verwendungsmöglichkeit von Sprengstoffen mit verschiedener Brisanz in einer Erzgrube.* (Metall u. Erz **34**. 415—18. Aug. 1937. Reichenstein, Schlesien.) SCHLÖTZER.

Etienne Audibert und **Raymond Cheradame**, *Über die Anwendung der Grisoudynamite in Wetteratmosphäre.* Die von E. AUDIBERT aufgestellte Theorie vom „Entzündungsmechanismus durch Mischung" (vgl. C. **1936**. II. 2655) führte zu der Forderung, daß die von einem Wettersprengstoff in der Vol.-Einheit entwickelte Wärmeenergie q kleiner sein muß als die zur Entzündung des Gemisches aus Explosionsgasen u. schlagenden Wettern nötige Entzündungswärme h ($q < h$). Die Verss. der vorliegenden Arbeit, die übrigens die Richtigkeit der Theorie erneut bestätigen, dienen der Feststellung, ob u. inwieweit die unvollständige Zers. der Grisoudynamite u. Nebenrkk. der Explosionsgase die Werte q u. h, d. h. die Wettersicherheit beeinflussen. — Ein Teil, vielleicht auch die Gesamtmenge des Nitroglycerins, zerfällt nicht direkt zu CO_2, H_2O u. N_2, sondern zunächst nach Gleichung (Gl.) 1:

$$C_3H_5(NO_3)_3 = 3\,CO_2 + 3\,NO + 2{,}5\,H_2$$

u. dann erst weiter nach Gl. 2:

$$3\,CO_2 + 3\,NO + 2{,}5\,H_2 = 3\,CO_2 + 2{,}5\,H_2O + 1{,}5\,N_2 + 0{,}25\,O_2.$$

Bei Schüssen im offenen Mörser kommt infolge Ausdehnung u. Abkühlung der Explosionsgase die Rk. nach Gl. 2 zum Stillstand, ehe alles NO u. H_2 zu N_2 u. H_2O umgesetzt ist. Im verschlossenen Mörser ist die Verbrennung vollständig. Ammoniumnitrat zerfällt, zumindestens teilweise, nach Gl. 3 u. 4:

$$NH_4NO_3 \rightarrow 2\,H_2O + NO + 0{,}5\,N_2 \rightarrow 2\,H_2O + N_2 + 0{,}5\,O_2;$$

ein Teil explodiert überhaupt nicht. Eine erhöhte Entzündungsgefahr für die schlagenden Wetter scheint diese unvollständige Zers. des Nitroglycerins u. des NH_4NO_3, der beiden Hauptbestandteile der Grisoudynamite, nicht zur Folge zu haben. — Die Umsetzungen, welche die heißen Explosionsgase mit dem Papier der Sprengstoffumhüllung u. mit Kohlenstaub eingehen, führen zur Bldg. brennbarer Gase (CO, H_2, CH_4), auch dann, wenn der Sprengstoff mehr als die zur vollständigen Verbrennung von Papier u. Kohle nötige Menge O_2 enthält. Man kann diese Nebenrkk. demnach nicht dadurch vermeiden, daß man den Sprengstoff auf hohen Sauerstoffüberschuß aufbaut; das wäre vom Standpunkt der Wettersicherheit sogar falsch, da vergleichende Berechnungen ergeben, daß die Entzündungswärme h, innerhalb gewisser Grenzen, durch O_2 stärker herabgesetzt wird als durch das gleiche Vol. CO/H_2-Gemisch. Aus den Verss. geht hervor, daß Kohlenstaub die Wettersicherheit nur ganz

unwesentlich beeinflußt. Die durch das Papier der Sprengstoffumhüllung hervorgerufenen Nebenrkk. wirken sich stets ungünstig auf die Wettersicherheit aus, in erhöhtem Maße dann, wenn das Papier paraffiniert ist. — Ein Wettersprengstoff muß demnach nicht nur 1. der Bedingung $q < h$ gehorchen, sondern es muß auch 2. zwischen q u. h genügend Spielraum für die beschriebenen, rechner. nicht vollständig zu erfassenden Nebenrkk. vorhanden sein. Ob ein Sprengstoff dieser 2. Bedingung genügt, kann nur durch Verss. in der Wetterstrecke ermittelt werden. Wie man dabei vorzugehen hat, wird von Vff. beschrieben; gefordert wird u. a. ein festes Hindernis zwischen dem offenen Mörser u. der Wetteratmosphäre sowie möglichst geringe Wärmeübertragung auf den Mörser. Im übrigen deuten die Verss. der Vff. darauf hin, daß der Schuß im offenen Mörser im Hinblick auf die Wetterzündung durchaus nicht gefährlicher ist als der im geschlossenen Mörser abgetane; gelegentlich konnte sogar das Gegenteil beobachtet werden. — Bin. Sprengstoffgemische aus Nitroglycerin u. $NH_4 \cdot NO_3$ sind nicht wettersicher; sie werden es erst durch Zusatz eines inerten Stoffes (meist NaCl). Die dadurch verminderte Wirksamkeit kann man verbessern, wenn man 1. dem Sprengstoff brennbare Substanzen (Sägemehl, Paraffin, Naphthalin usw.) einverleibt, die auf Kosten des stets vorhandenen Sauerstoffüberschusses verbrennen, u. 2. indem man NaCl durch Stoffe ersetzt, die in der Hitze gasförmige Prodd. abgeben (NH_4Cl, krystallwasserhaltige Verbb., z. B. $MgSO_4 \cdot 7\,H_2O$, $Na_2HPO_4 \cdot 12\,H_2O$). (Rev. Ind. minéral. **1937**. 403—35. 1/9. Montluçon, Frankr.) SCHLÖTZER.

Giuseppe Ferraloro, *Physiopathologische Untersuchungen über Selenyperit.* Selenyperit $C_4H_8Cl_2Se$ übt nach Tierverss. (mit Vögeln) wie Yperit auf der Haut eine starke blasenziehende lokale Wrkg. aus, daneben eine allg. Wrkg. infolge Absorption durch die Haut, die bei Dosen von 100 mg pro kg Tiergewicht schon den Tod herbeiführen kann, in allen Fällen tritt bei Dosen über 125 mg/kg der Tod ein. Verss. am Menschen zeigen bei einer Konz. von 2—3% (in Bzl. gelöst) eine starke Reizwrkg. auf die Haut, die bis zu 15 Tagen anhalten kann. (Antigaz [Bucuresti] **11**. 120—26. März 1937. Florenz. [Orig.: rumän.]) R. K. MÜLLER.

Ştefan Alexandrescu, *Der Schutz gegen Yperit.* Zusammenfassende Darstellung. (Antigaz [Bucureşti] **10**. Nr. 4/5. 3—18. Nr. 6/7. 5—9. Juni/Juli 1936. [Orig.: rumän.]) R. K. MÜLLER.

Oscar Schöbesch, *Die Pathologie der Reizgase.* (Vgl. C. **1935**. II. 881.) Vf. gibt einen Überblick über die wichtigsten Reizgase (Tränenreiz, Niesreiz, allg. Giftwrkg.), die von ihnen bewirkten Symptome, den Verlauf der Erkrankung, die Diagnose u. die Behandlungsmethoden. 2-seitige Übersichtstabelle u. zahlreiche Literaturangaben. (Antigaz [Bucureşti] **10**. Nr. 6/7. 28—43. Juni/Juli 1936. [Orig.: rumän.]) R. K. MÜ.

L. Hauck, *Schädigungen der Haut durch den Gelbkreuzkampfstoff (Dichloräthylsulfid, Lost, Senfgas). Erkennung, erste Hilfe und Weiterbehandlung.* (Münch. med. Wschr. **84**. 1292—94. 13/8. 1937. Erlangen, Univ.-Haut-Klin.) PFLÜCKE.

v. Meerscheidt-Hüllessem, *Neue Modifikation der Methode Bergmann-Junk-Mayrhofer zur Untersuchung der chemischen Stabilität der rauchlosen Pulver.* Vereinfachung der jodometr. Meth. (C. **1937**. I. 2317). Durch Anwendung eines Vakuums sind auch die vom Pulver festgehaltenen Gase erfaßbar. (Z. ges. Schieß- u. Sprengstoffwes. **32**. 232—33. Sept. 1937.) SCHLÖTZER.

Ernst Berl, Pittsburgh, Pa., V. St. A., *Herstellung hochnitrierter sowie stabilisierter Nitrocellulosen, z. B. für Sprengstoffe* durch Nitrieren mit einer Mischsäure aus HNO_3, H_2PO_4 u. wenig Phosphorsäureanhydrid, Entfernen u. Auswaschen der Säure, mehrmaliges Kochen der Nitrocellulose (I) mit einem Quellungsmittel, z. B. Äthanol (mit oder ohne Fettsäureseife) oder wss. Aceton in Ggw. sehr geringer Mengen HCl oder $HClO_3$. Es werden I mit mehr als 13,9 N-Geh. erhalten. (**E. P. 470 292** vom 7/4. 1936 u. 19/3. 1937, ausg. 9/9. 1937.) BRAUNS.

M. De Geynst, Brüssel, *Kugeln für Feuerwaffen.* Bleipulver, das mit 5—7% Graphitpulver vermengt ist, wird bis zur Agglomerierung in einer Form verpreßt, wobei ein Metallrohrstück in der Achse miteingepreßt wird. — Zeichnung. (**Belg. P. 413 404** vom 20/1. 1936, Auszug veröff. 26/6. 1936.) ALTPETER.

E. M. Cowell, The pocket book of first aid accidents and chemical warfare. London: Gill. 1937. (19 S.) 1 s.

[russ.] **D. I. Kasanski, S. L. Liwschitz, I. I. Loschtschinin, W. P. Magnitzki, N. H. Ossnass, W. S. Rogow und W. P. Troitzki**, Nachschlagebuch für den Luftschutz. (Der örtliche Luftschutz.) 2. verb. u. erg. Aufl. Leningrad: Leningr. Ssan-chim. in-t. 1937. (342 S.) Rbl. 6.50.

XXI. Leder. Gerbstoffe.

W. B. Pleass, *Der Einfluß der Temperatur auf das Äschern von Rindshäuten und Ziegenfellen.* IV. *Das Äschern von an der Sonne getrockneten Ziegenfellen in Gegenwart von Natriumsulfid und Natriumchlorid.* (III. vgl. C. **1937**. II. 2628.) Für die Unterss. wurden an der Sonne getrocknete Mombassaziegenhäute verwendet, u. zwar wurde das Haar vorher abgeschoren. Es betrug 25% vom Fellgewicht. Bei den Verss. wurden Fellstücke jeweils ohne oder mit Haaren — in diesen Fällen wurden entsprechende Mengen abgeschnittener Haare dazugegeben — in die betreffende Brühe (25 ccm Brühe auf 1 g trockene Haut) getan. Zuerst wurden Fellstücke in 4%ig. Kalksuspension bei 0, 10, 18, 23, 25 u. 37° bis zu 15 Tagen behandelt. Bis zu 5 Tagen erfolgt die W.-Aufnahme sehr rasch u. ist unabhängig von der Temp., u. erst danach steigt die W.-Aufnahme bei Temp.-Erhöhung. Bei den Verss. bei 37° tritt nach 7 Tagen infolge beginnender Zers. von Hautsubstanz schon wieder ein erhebliches Abfallen im Weichgewicht ein. Das Temp.-Optimum bei diesen Verss. liegt bei 18—20°, u. die Einw.-Zeit bei 7 Tagen. Anschließend wurden Verss. mit 1, 2, 4, 8, 12 u. 16% CaO bei 18° durchgeführt. Das Aufgehen der Haut u. die Faserprallheit ist bei 8% CaO am besten, während in höheren CaO-Konzz. die Fasern dünner werden u. der Verflechtungswinkel der Fasern nicht so günstig verläuft. Die beste Äscherung erfolgt bei 8% CaO innerhalb von 7 Tagen. Durch Na_2S-Zusatz (0,5 bzw. 1,0%) zu 4%ig. CaO-Suspensionen wird die W.-Aufnahme erhöht, u. zwar bei Zusatz von 1,0% Na_2S stärker als bei 0,5%. Es wird aber nicht nur die W.-Aufnahme erhöht u. beschleunigt, sondern die Güte der geäscherten Haut ist größer als bei CaO allein. Ferner wurden Verss. mit 8,0% CaO unter Zusatz von 0,5, 1,0 u. 2,0% Na_2S bei 18° durchgeführt. Aus diesen Verss. ergibt sich, daß mit Erhöhung des Na_2S-Zusatzes die W.-Aufnahme sehr erheblich gesteigert wird, u. zwar noch stärker als bei den Verss. mit 4% CaO unter Na_2S-Zusatz. Je höher also die CaO-Konz. ist, um so mehr Na_2S muß dem Äscher zugesetzt werden, wenn man die günstigste W.-Aufnahme erhalten will. Die besten Ergebnisse wurden bei 8,0%ig. CaO-Suspension u. 18° unter 1—2% Na_2S-Zusatz innerhalb 3—6 Tagen erzielt. Außerdem hat Vf. Vgl.-Verss. mit u. ohne vorhergehende Weiche durchgeführt, u. zwar: I. Weiche 3 Tage: 1. in W., 2. in 1%ig. NaCl-Lsg., 3. in 1%ig. Na_2S-Lsg., 4. in Mischung von 0,5% NaCl + 0,5% Na_2S, u. 5. in Mischung von 1,0% NaCl + 1,0% Na_2S. Nach diesen verschied. Weichen kamen die Stücke in reine 8%ig. CaO-Suspension. II. Äscher: 1. 8% CaO, 2. 8% CaO + 1% NaCl, 3. 8% CaO + 1% Na_2S, 4. 8% CaO + 0,5% NaCl + 0,5% Na_2S, u. 5. 8% CaO + 1,0% NaCl + 1% Na_2S. Die Behandlung mit 8% CaO allein ist wirksamer als vorhergehende Weiche in W. + Nachbehandlung in 8% CaO. Dagegen sind die Ergebnisse bei Weiche in NaCl + nachfolgender CaO-Behandlung günstiger, als wenn die Felle gleich in CaO + NaCl hineinkommen. Bei Na_2S fallen die Verss. 8% CaO + Na_2S günstiger aus als Na_2S-Vorbehandlung + CaO-Nachbehandlung. Bei den Mischungen NaCl + Na_2S werden die besten Ergebnisse bei der Mischung 0,5% NaCl + 0,5% Na_2S erzielt. Hierbei sind die Ergebnisse prakt. gleich günstig, ob die Felle zuerst mit dieser Mischung vorbehandelt werden u. danach mit reinem Kalk nachbehandelt oder ob sie gleich in 8% CaO + obige Mischung gebracht werden (ausführliche Kurven u. zahlreiche Mikrophotographien). (J. int. Soc. Leather Trades Chemists **21**. 476—96. Okt. 1937.) Mecke.

E. H. Smith, *Die Unterlederindustrie.* Kurze Zusammenfassung über die Herst. von Unterleder mit bes. Darst. der verwendeten App. (Haspel, Gerbfässer u. dgl.). (Canad. Chem. Metallurgy **21**. 251—53. Juli 1937. Acton, Ont.) Mecke.

Yoshisuke Uyeda, *Über japanische färbende Gerbstoffe.* XVI. *Ergänzende Bemerkungen über die technische Analyse von färbenden Gerbmitteln.* (XV. vgl. C. **1936**. II. 3871.) Angaben über die Löwenthalsche Meth. zur Best. pflanzlicher Gerbmittel u. über die Ergebnisse verschied. pflanzlicher Gerbmittel (Kahlbaum-, Yasha-, Yamahaze-, Korean Acer- u. handelsübliches Tannin; Catechu-, Fiset-, Sumachextrakt) nach dieser Methode. (J. Soc. chem. Ind., Japan [Suppl.] **40**. 217 B—18 B. Juni 1937. Kanazawa, Higher Technical School. [Nach engl. Ausz. ref.]) Mecke.

XXIII. Tinte. Hektographenmassen u. a. Spezialpräparate.

Károly Ipolyi, *Bedeutung und Bestimmung des Säuregehaltes gerbsäurehaltiger Tinten.* Die Best. des freien Säuregeh. der Tinten durch Messung des spezif. elektr. Widerstandes kann als Zahlenwerte lieferndes Verf. sehr vorteilhaft zur Kontrolle

der Güte von Tinten verwendet werden, bes., wenn die Tinte infolge ungenügenden Säuregeh. nicht dauerhaft ist, also Ndd., Überzüge u. Hautbildungen wahrzunehmen sind, oder infolge übermäßigen Säuregeh. schlecht schwärzt, die Stahlfedern angreift u. auf dem Papier durchschlägt. Das Verf. eignet sich vorzüglich zur Kontrolle der Einheitlichkeit u. zur Identifizierung von Tintenlieferungen sowie als Kontrollverf., wenn die Mängel in der Dauerhaftigkeit der Tinten nicht durch ungenügenden Säuregeh., sondern durch schlechte Rohmaterialien oder sonstige Erzeugungs- oder Lagerungsfehler verursacht sind. (Anyagvizsgálók Közlönye [Mitt. Ung. Verb. Materialprüf.] **14.** 73—81. 1936. Budapest, Vers.-Anstalt d. Kgl. ung. Post. [Orig.: ung.; Ausz: dtsch.]) SAILER.

E. Herzinger, *Die Fabrikation von Pausleinen (Zeichenleinen).* Vorschriften für die Herst. bruchfreien Pausleinens. (Mschr. Text.-Ind. **52.** 239—40. Sept. 1937.) SÜV.

Walter Meyer, *Einiges über Siegellacke, insbesondere die neueren Kaltsiegellacke.* Vorschriften für Brief-, Pack-, Tabak- u. Flaschenlacke. (Seifensieder-Ztg. **64.** 580—82. 4/8. 1937.) NEU.

Johann Froescheis, Lyra-Bleistift-Fabrik, Nürnberg, *Herstellung buntfarbiger gebrannter Schreib-, Zeichenminen oder Kreiden* unter Verwendung feuerfester Buntfarben u. Ton oder Kaolin, dad. gek., daß die M. vor Beimengung der Buntfarbe einem Vorbrennen u. alsdann die mit der Buntfarbe versetzte M. einem Nachbrennen unterworfen wird unter Anwendung einer die Verbrennungstemp. überschreitenden Brenntemperatur. — 90% vorgebrannter Ton oder Kaolin, 10% Ultramarinblau. (**D. R. P. 649 138** Kl. 22g vom 23/9. 1934, ausg. 16/8. 1937.) SCHREIBER.

Climax Molybdenium Co., New York, V. St. A., *Schreibtinte*, gek. durch einen geringen Zusatz von Molybdänblau oder eines Ammonium- oder Alkalimolybdates, aus denen sich beim Verblassen des Tintenfarbstoffes eine blaue oder schwarze Färbung entwickelt. (**Belg. P. 418 688** vom 30/11. 1936, Auszug veröff. 30/4. 1937.) MÖLLERING.

E. I. du Pont de Nemours & Co., Wilmington, Del., übert. von: **Robert L. Lester**, Newburgh, N. Y., V. St. A., *Hektographenblätter.* Eine biegsame Unterlage wird zunächst mit einer Celluloseesterlsg. überzogen, dann mit einer Gerbmittel, z. B. Alaun, enthaltenden Celluloseesterlsg. u. schließlich mit der üblichen Gelatinemasse. (**A. P. 2 085 197** vom 5/7. 1935, ausg. 29/6. 1937.) KITTLER.

XXIV. Photographie.

S. Tonzig und **E. Viterbi**, *Photographische Beobachtungen an Pflanzen mit Hilfe infraroter Strahlen.* Mit dreierlei Spezialplatten für Empfindlichkeitsbereiche von 6800—8500, 7600—9200 u. 8500—12 000 Å bzw. entsprechenden Platten + Filmkombinationen werden Aufnahmen von verschied. Blüten, Blättern, Früchten, Wurzeln, Rinde- u. Holzteilen u. Samen von Pflanzen gemacht u. die Durchlässigkeit u. das Reflexionsvermögen der verschied. Pflanzenteile für infrarotes Licht geprüft. (Atti R. Ist. Veneto Sci., Lettere Arti Ser. II. **94.** 143—59. 9 Tafeln. 1935.) R. K. MÜLLER.

Eastman Kodak Co., Jersey City, N. J., übert. von: **Marvin J. Reid**, Rochester, N. Y., V. St. A., *Wiedergewinnung von gemischten organischen Estern aus ihren Mischungen mit Nitrocellulose.* Abfälle von photograph. Filmen u. dgl., die als Basis einen Celluloseester, der z. B. außer Acetylgruppen noch Propionyl- u./oder Butyrylgruppen enthält, u. einen Überzug aus Nitrocellulose besitzen, werden zerkleinert, in W. gequollen, bis die Ag-haltige Gelatineemulsion völlig entfernt ist, auf 3—10% Feuchtigkeit getrocknet, mit *Methylen-, Äthylen-, Propylenchlorid, Tetrachloräthan, 1,4-Dioxan, Äthylenchlorhydrin, Cyclohexanol, Chlf.* u. dgl. behandelt. Hierbei geht der organ. Ester in Lsg., er wird von der Nitrocellulose u. den sonstigen Beimengungen durch Zentrifugieren abgetrennt. Durch geeignete Bemessung der Lösungsm.-Menge kann man Lsgg. erhalten, die sich unmittelbar wieder verarbeiten lassen. (**A. P. 2 083 667** vom 5/5. 1934, ausg. 15/6. 1937.) DONLE.

Verantwortlich: Dr. M. Pflücke, Berlin W 35, Sigismundstr. 4. — Anzeigenleiter: Anton Burger, Berlin-Tempelhof. — DA. III. Vierteljahr 1937: 3160. — Zur Zeit gilt Anzeigenpreisliste Nr. 3. Druck von Metzger & Wittig in Leipzig C 1. — Verlag Chemie, G. m. b. H., Berlin W 35, Corneliusstr. 3

POLITECHNIKA ŚLĄSKA BIBLIOTEKA ŚLĄSKA