

Chemisches Zentralblatt

1938. I. Halbjahr

Nr. 25

22. Juni

A. Allgemeine und physikalische Chemie.

Albert L. Jacobs, *Über das Schreiben chemischer Gleichungen*. Vf. schlägt vor, für den Gebrauch im Unterricht beim Aufschreiben chem. Gleichungen die miteinander reagierenden oder sich austauschenden Gruppen u. die Prodd. durch die Schriftart, durch Umrahmung oder auf andere Weise sinnfällig hervorzuheben. (J. chem. Educat. 15. 75—76. Febr. 1938. Pittsburgh, Pa.) THILO.

W. V. Burg, *Eine Laboratoriumsübung auf dem Gebiete der allgemeinen Chemie*. Vf. beschreibt seine Unterrichtsmeth. am Beispiel: calcinierte u. Krystallsoda. Die Studenten sollten den Unterschied beider Stoffe u. ihre gegenseitigen Beziehungen feststellen. Jedem Studenten wurde eine Teilaufgabe des Problems zur Durchführung angewiesen. Die Besprechung der Arbeit aller Studenten liefert dann das Gesamtergebnis. (J. chem. Educat. 15. 127—29. März 1938. Ohio, Univ. of Toledo.) THILO.

Henry E. Armstrong, *Ammonolatric: das Lebenselement*. Betrachtungen über einige Probleme in der Chemie unter bes. Berücksichtigung des Anteils des Vf. an der Lsg. des Bzl.-Problems. (Nature [London] 140. 134—38. 24/7. 1937.) H. ERBE.

* **Paul Royen**, *Neues vom schweren Wasserstoff*. Kurzer Überblick. (Umschau Wiss. Techn. 42. 207—09. 6/3. 1938.) REITZ.

H. F. Walton und J. H. Wolfenden, *Die elektrolytische Trennung von Deuterium; der Einfluß von Temperatur und Stromdichte bei verschiedenen Kathodenmetallen*. Die Trennung der Wasserstoffisotopen wird unter Vers.-Bedingungen, welche Verunreinigungen u. Sauerstoffzutritt zu der Kathode ausschließen, bei sehr niedrigen Stromdichten (1 mAmp./9 cm u. darunter) untersucht. Der D-Geh. des elektrolyt. entwickelten Wasserstoffs wird dabei mit der FARKASSCHEN Mikrowärmeleitfähigkeitsmeth. bestimmt. Es werden Trennfaktoren an 5 Kathodenmetallen gemessen u. die Einflüsse von Temp., Stromdichte u. zugesetzten Katalysatorgiften beobachtet. Die untersuchten Kathoden zerfallen in 2 Gruppen: 1. Bei Ag, Pt, Ni liegen die Trennfaktoren bei Zimmertemp. zwischen 5 u. 7 u. nehmen beträchtlich mit steigender Temp. ab. 2. Bei Hg, Sn liegen die Trennfaktoren bei 3. Bei Hg nimmt der Trennfaktor nur wenig mit zunehmender Temp. ab, während er bei Sn etwas ansteigt. Die Einflüsse der Stromdichte sind nur klein, aber bei 20-facher Erhöhung der Stromdichte in den meisten Fällen deutlich. Zusatz von α -Naphthochinolin bei Ag u. Hg setzt den Trennfaktor stark herab, gleichzeitig wird der Temp.-Koeff. positiv. Die Giftwrkg. kann durch Ausldg. eines adsorbirten Filmes auf der Kathode erklärt werden, durch den die W.-Moll. nur langsam hindurchdiffundieren, so daß die Entladungsgeschwindigkeit des Wasserstoffs beeinflußt wird. Anders ist die Giftwrkg. von Arsenik. Der Trennfaktor an Ag u. Ni wird ebenfalls herabgesetzt, der Temp.-Koeff. bleibt aber negativ. In diesem Falle wird also die Vereinigung der Wasserstoffatome an der Elektrode durch das Gift gehemmt. — Mit Ausnahme des anomalen Anstieges des Trennfaktors von Sn mit der Temp. können die Ergebnisse durch die von HORIUTI u. OKAMOTO (C. 1936. II. 1498) aufgestellte Theorie des „katalyt.“ u. des „elektrochem.“ Entladungsmechanismus erklärt werden. Die Ergebnisse in Gruppe 1. lassen sich auch durch die Theorie der Wasserstoffüberspannung von ERDEY-GRUZ u. VOLMER erklären, während die Theorie von GURNEY einen viel zu niedrigen Wert für den Trennfaktor liefert. (Trans. Faraday Soc. 34. 436—49. März 1938. Oxford, Balliol Coll. and Trinity Coll., Phys. Chem. Labor.) REITZ.

—, *Der „schwere“ Stickstoff*. Nach einer Einleitung über das Wesen der Isotopie wird kurz über die Methoden der ^{15}N -Anreicherung u. seine Verwendung bei biochem. Unters. berichtet. (Umschau Wiss. Techn. 42. 313—14. 3/4. 1938.) THILO.

F. W. Aston, *Ein doppelt fokussierender Massenspektrograph und Isotopen-gewichte nach Bestimmungen mit der Doublettmethode*. Es wird ein neuer, doppelt fokussierender Massenspektrograph mit justierbaren Schlitzen, einem Auflsg.-Vermögen

* Schwerer Wasserstoff vgl. auch S. 4410, 4411, 4415, 4424, 4425, 4430, 4435, 4441.

von 2000 u. einer Meßgenauigkeit von 1 zu 10^5 beschrieben. Mit diesem App. wird eine große Zahl natürlicher Doubletts vermessen, als deren eine Komponente meist KW-stoffmoll. verwendet wurden, nachdem die M. des ^{12}C bes. gut nachgeprüft war. Folgende Isotopengewichte u. Packungsquotienten werden angegeben: ^1H : 1,008 12 \pm 0,000 04, + 81,2; ^2D : 2,014 71 \pm 0,000 07, + 73,55; ^4He : 4,003 91 \pm 0,000 16, + 9,77; ^{10}B : 10,0161 \pm 0,0003, + 16,1; ^{12}C : 12,003 55 \pm 0,000 15, + 2,96; ^{14}N : 14,0073 \pm 0,0004, + 5,28; (^{18}O : 18,0057 \pm 0,0002, + 3,2); ^{19}F : 19,0045 \pm 0,0005, + 2,36; ^{20}Ne : 19,9986 \pm 0,0006, - 0,70; (^{27}Al : 26,9909, - 3,3); ^{28}Si : 27,9863 \pm 0,0007, - 4,90; ^{29}Si : 28,9864 \pm 0,0008, - 4,7; ^{31}P : 30,9836 \pm 0,0005, - 5,30; ^{32}S : 31,9823 \pm 0,003, - 5,53; ^{35}Cl : 34,9800 \pm 0,0008, - 5,71; ^{37}Cl : 36,9775 \pm 0,0008, - 6,10; ^{36}Ar : 35,9780 \pm 0,0010, - 6,10; ^{40}Ar : 39,9754 \pm 0,0014, - 6,15; ^{78}Kr : 77,9430 \pm 0,0020, - 7,30; ^{82}Kr : 81,9369 \pm 0,0015, - 7,70; ^{84}Kr : 83,9362 \pm 0,0015, - 7,60; ^{86}Kr : 85,9363 \pm 0,0015, - 7,40; (^{118}Sn : 117,930, - 5,8); (^{120}Sn : 119,930, - 5,8); ^{129}Xe : 128,9424 \pm 0,0020, - 4,46; (^{132}Xe : 131,942, - 4,4); (^{200}Hg : 200,028, + 1,4). (Proc. Roy. Soc. [London]. Ser. A 163. 391—404. 7/12. 1937.)

THILO.

F. W. Aston, *Isotopengewichte mit Hilfe der Doublettmethode*. Zusammenstellung einiger Daten der vorst. referierten Arbeit. (Nuovo Cimento [N. S.] 14. 525. Dez. 1937.)

THILO.

A. Smits, *Über die Vorbereitung für die Bildung neuer Phasen*. Vf. stellte früher (C. 1913. II. 1723) die Theorie auf, daß jede Phase sich in Form von Scheinassoziationen auf die Bldg. der möglichen neuen Phasen vorbereitet. Die neueren Röntgenunters. der Struktur des W. (vgl. BERNAL u. FOWLER, C. 1934. I. 3319) u. die Unters. des RAMAN-Spektr. von Eis u. gewöhnlichem u. schwerem fl. W. in einem größeren Temp.-Bereich (CROSS, BURNHAM u. LEIGHTON, C. 1938. I. 18) bestätigen diese Anschauung. In der fl. u. in der (komprimierten) Gasphase bilden sich danach Mol.-Komplexe mit innerhalb enger Grenzen wechselnder Anzahl von Moll., die durch gewöhnliche mol. (VAN DER WAALSSche) Anziehungskräfte zusammengehalten werden. Die Energieabnahme bei Bldg. dieser Komplexe ist viel kleiner als bei einer chem. Polymerisation. Diese Scheinassoziationen besitzen eine kristallähnliche Orientierung u. treten bei allen sogenannten einfachen Stoffen auf. Ihre Konz. u. die Lage des inneren Gleichgewichtes ist eine charakterist. Größe für den betreffenden Stoff u. kann sehr verschied. sein. Bei W. als einem Pseudosyst. mit mindestens 2 Pseudokomponenten muß die Scheinassoziation eine komplizierte Struktur haben, in der die verschied. Mol.-Arten (Polymeren) des W. kaum noch zu erkennen sind. (Z. physik. Chem. Abt. B 39. 50—58. März 1938. Amsterdam, Univ., Labor. f. physikal. Chem.) REITZ.

Gustav Tammann, *Die abnormen Eigenschaften des Wassers*. Vf. zeigt, wie die abnormen Eigg. des W. mit dem abnorm großen spezif. Vol. der Mol.-Art I des W. zusammenhängen. (Vgl. auch C. 1938. I. 2669.) (Forsch. u. Fortschr. 14. 66—67. 20/2. 1938. Göttingen, Univ.)

THILO.

J. W. Belton, *Das Aussalzen von Gasen und flüchtigen Nichtelegtrolyten*. Der Einfl. von Salzen auf Löslichkeit von Nichtelegtrolyten wird theoret. untersucht. Aus dem Gleichgewicht zwischen der fl. u. den dampfförmigen Phasen folgt für den Aktivitätskoeff. f des Nichtelegtrolyten $f = e^{E/RT}$, worin E die beim Übergang von Ionen aus der einen in die andere Phase aufzuwendende elektr. Energie bedeutet. Sie wird aus der Änderung der Polariserbarkeit des Nichtelegtrolytmol. berechnet. Die dabei erhaltene Beziehung $\log f = n' a [\sum z_i^2 e^2 / 2 D_0 b k T]$ ist mit der Gleichung von DEBYE u. MC AULAY (Physik. Z. 26 [1925]. 22) identisch. Eine etwas komplexere Beziehung für $\log f$ wird unter Berücksichtigung des permanenten elektr. Momentes des Nichtelegtrolytmol. erhalten. Die Theorie wird auf einige aus der Literatur bekannte Fälle angewendet. Die exaktere Behandlung des Problems im Sinne der Theorie von DEBYE u. GROSS wird von ähnlichen Gesichtspunkten ausgehend vorgenommen. (Trans. Faraday Soc. 33. 653—59. Mai 1937. Leeds, Univ.)

H. ERBE.

Frank Schneider und **William Rieman III**, *Der Mechanismus der Mitfällung von Anionen durch Bariumsulfat*. Vff. untersuchen den Mechanismus der Mitausfällung verschied. Anionen bei der Fällung von Ba-Salzlsgg. durch Na_2SO_4 -Lösung. Ndd., in denen das Fremdanion durch Okklusion festgehalten wird, unterscheiden sich von denen, in welchen Mischkristallbildg. stattgefunden hat, durch den Einfl. des angewendeten Überschusses des Ba-Salzes, durch das Befolgen des PANETH-FAJANSschen Gesetzes (Physik. Z. 15 [1914]. 924; Ber. dtsh. chem. Ges. 46 [1913]. 3486), die Größe der Kristalle u. den Einfl. der Digestion. Es zeigt sich, daß J' , Br' , Cl' , NO_3' u. ClO_3' in dem BaSO_4 -Nd. o k k l u d i e r t werden, während im Falle der Mitfällung

von NO_2' Mischkristallbildung eintritt; denn ein Ba-Salzüberschuß beeinflußt das Mitreißen des NO_2' viel weniger als bei den anderen Anionen, die auch sämtlich dem PANETH-FAJANSSchen Gesetz folgen, was beim NO_2' nicht der Fall ist. Ferner wird die Kristallgröße des Nd. durch Cl' usw. viel weniger stark herabgesetzt als durch NO_2' , u. das NO_2' wird durch Digestion langsamer entfernt als die anderen Anionen. Die Unterss. bestätigen die Annahme von WALDEN u. COHEN (C. 1936. I. 2902), daß in den Ndd. NO_3' in Form von Mischkristallen oder fester Lsgg. vorliegt, nicht. Wegen der geringen Beeinflussung des Vol. der Elementarzelle, der Gitterdimensionen usw. durch NO_3' nehmen Vff. an, daß in diesem Falle zumindest eine starke Bevorzugung der Okklusion gegenüber der Mischkristallbildung statthatt. (J. Amer. chem. Soc. 59. 354—57. 8/2. 1937. New Brunswick, N. Y., Rutgers Univ.) H. ERBE.

* E. A. Guggenheim und J. Weiss, *Die Anwendung der Gleichgewichtstheorie auf Reaktionskinetik*. Vortrag. Die klass. Stoßtheorie wurde in den letzten Jahren verfeinert: Aus bekannten Eigg. der getrennten Moll. A , B wird die Energie des Syst., das aus den einzelnen in A u. B enthaltenen Atomen besteht, als Funktion der Konfiguration dieser Atome bestimmt. Aus dieser Energiefläche läßt sich die Geschwindigkeit berechnen, mit der ein Mol.-Paar A , B über die intermediären Konfigurationen in die Endprodd. der Rk. übergeht. Der Übergang wird dabei quasistat. angenommen, d. h. die Moll. befinden sich auf jeder Zwischenstufe im thermodynam. Gleichgewicht mit dem Ausgangszustand. Die Anwendbarkeit dieser Gleichgewichtstheorie auf bimol. Rkk. wird diskutiert. (Trans. Faraday Soc. 34. 57—70. Jan. 1938. London, Univ. Coll., The Sir WILLIAM RAMSAY Labor. of Inorgan. and Phys. Chem.) REITZ.

C. N. Hinshelwood, *Der gegenwärtige Stand der Theorie der Reaktionsgeschwindigkeit*. Vortrag. (Trans. Faraday Soc. 34. 105—27. Jan. 1938. Oxford, Trinity Coll.) REITZ.

Henry Eyring, *Die Theorie der absoluten Reaktionsgeschwindigkeiten*. Vortrag. Die allg. Berechnung von Rk.-Geschwindigkeiten nach der statist. Mechanik u. ihre Anwendung auf Beispiele, u. a. auf photochem. Reaktionen. (Trans. Faraday Soc. 34. 41—48. Jan. 1938. Princeton, N. J., Frick Chem. Labor.) REITZ.

Allen E. Stearn und Henry Eyring, *Die Ableitung von Reaktionsmechanismen aus der Theorie der absoluten Geschwindigkeiten*. Die Grenzen der einfachen Stoßtheorie für Rkk. werden theoret. u. an den Beispielen der Gleichgewichte $1. \text{H}_2 + \text{J}_2 \rightleftharpoons 2 \text{HJ}$ u. $2. \text{N}_2 + \text{O}_2 \rightleftharpoons 2 \text{NO}$ diskutiert. Da die Gleichgewichtskonstante nach der Stoßtheorie dem Stoßquerschnitt der Ausgangsmoll. direkt, bei Berechnung nach der statist. Mechanik dagegen umgekehrt proportional ist, kann die Stoßtheorie die richtige Geschwindigkeit in beiden Richtungen der Rk. nur liefern, wenn für Ausgangs- u. Endstoffe etwa gleiche Stoßquerschnitte, wie im Beispiel 1, angenommen werden können. Letzteres trifft nicht zu im Beispiel 2, in dem nach der statist. Mechanik die Elektronenzustände des NO-Mol. ein zusätzliches Entropieglied liefern, sowie vor allem bei Rkk. in Lsg., bei denen aus neutralen Moll. Ionen entstehen u. umgekehrt (z. B. MENSCHUTKINSche Rkk.). Auch für „ähnliche“ Rkk. braucht das Entropieglied nicht immer den gleichen Wert zu besitzen. Beispiel: Rkk. vom Typus: Säure₁ + Anion₂ = Säure₂ + Anion₁ mit o- u. p-Amino-, o- u. p-Oxybenzoesäure, Malein- u. Fumarsäure usw. Infolge der Bldg. von Wasserstoffbindungen zwischen Carboxylation u. einer NH_2 -, COOH -, OH -Gruppe im gleichen Mol. einerseits oder einem Lösungsm.-Mol. andererseits ist die Entropie der o-Ionen höher als die der m-Ionen, bei m- höher als bei p-, u. bei cis- höher als bei trans-Ionen. Allg. haben Moll. mit Resonanzmöglichkeit zwischen verschied. Bindungsstrukturen eine vergleichsweise niedrige Ionisierungsentropie. Die häufig in gleicher Richtung liegende Beeinflussung von Aktivierungsentropie u. Aktivierungsenergie bei Änderung des Lösungsm. wird besprochen. — Die MENSCHUTKINSche sowie verwandte Rkk. bedingen die Bldg. eines aktivierten Komplexes mit einem elektr. Moment, dessen Größe für die verschied. Fälle berechnet wird. Die freie Aktivierungsenergie der Rkk. wird danach eine lineare Funktion von $(1/DE)$. — Ferner werden Rkk. diskutiert, bei denen Wasserstoffbindungen gelöst werden: 1. wird die freie Aktivierungsenergie für Protonenübertragung zwischen W.-Moll. aus Leitfähigkeitsmessungen in W. u. aus dem Dispersionseffekt der Polarisation in Eis abgeleitet. Für fl. H_2O u. D_2O wird eine auf experimentelle Daten gegründete Verteilungsfunktion angegeben. 2. Die abnorm große Geschwindigkeit der Denaturierung von Proteinen trotz ihrer enormen Aktivierungsenergie ist typ. für Rkk., welche ein gleichzeitiges Lösen vieler Bindungen

* Kinetik u. Mechanismus v. Rkk. organ. Verbb. s. S. 4435—4437, 4443.

erfordern, da der Übergang der Schwingungen der Amino- u. Carboxylgruppen in Rotationen eine starke Entropiezunahme ergibt. (J. chem. Physics 5. 113—24. Febr. 1937. Columbia, Miss., Univ. of Missouri, u. Princeton, N. J., Princeton Univ.) REITZ.

Henry Eyring, *Die Berechnung von Aktivierungsenergien*. Vortrag. Übersicht über verschied. Berechnungsweisen, Anwendungsbereich u. Ergebnisse. (Trans. Faraday Soc. 34. 3—11. Jan. 1938. Princeton, N. J., Frick Chem. Labor.) REITZ.

E. Wigner, *Die Methode des Übergangszustandes*. Vortrag. Berechnung der Rkk., die nur eine Änderung der chem. Konst., aber keine Änderung der Elektronenquantenzahlen bewirken, nach der statist. Mechanik. Der Gültigkeitsbereich folgender 3 der Berechnung zugrunde liegender Voraussetzungen wird diskutiert: 1. die Elektronenbewegung folgt der Kernbewegung adiabatisch, 2. im aktivierten Zustand gilt die klass. Mechanik, d. h. es tritt kein quantenmechan. Effekt beim Überqueren des trennenden Potentialwalles auf, 3. alle den Potentialwall querenden Systeme sind reagierende Systeme. (Trans. Faraday Soc. 34. 29—41. Jan. 1938. Madison, Wisc., Univ. of Wisconsin, Dep. of Phys.) REITZ.

M. G. Evans und **M. Polanyi**, *Trägheit und treibende Kraft chemischer Reaktionen*. Vortrag. Die im Verlauf einer 3-Zentrenrk. $A + BC = AB + C$ bei Verschiebung der einzelnen Atome oder Gruppen auftretenden verschied. Kräfte werden diskutiert, wobei unter „chem. Trägheit“ die Abstoßungskräfte zwischen den Atomen sowie die Anziehungskräfte zwischen den zu trennenden Gruppen zusammengefaßt werden, während die Anziehung zwischen den sich neu vereinigenden Gruppen als „treibende Kraft“ wirkt. (Trans. Faraday Soc. 34. 11—24. Jan. 1938.) REITZ.

Albert Wassermann, *Kinetik der bimolekularen Assoziationen in der Gasphase und der kondensierten Phase*. Vortrag. Die Geschwindigkeiten u. Aktivierungsenergien homogener reversibler bimol. Assoziationen, die nach dem Schema der Diensynthesen verlaufen, sowie der zugehörigen Rückkrk. werden im Gaszustand u. in verschied. Lösungsmitteln miteinander verglichen. (Trans. Faraday Soc. 34. 128—37. Jan. 1938. London, Univ. Coll.) REITZ.

W. J. Svrbely und **Arthur Schramm**, *Die Aktivierungsenergie von Ionenreaktionen*. II. *Der Einfluß von Dielektrizitätskonstante und Ionenstärke*. (I. vgl. C. 1936. II. 1296.) Vf. untersuchen im Temp.-Gebiet zwischen 30 u. 60° die Geschwindigkeit der Umwandlung von Ammoniumcyanat in Harnstoff, u. zwar in 28%ig. Methylalkohol, wobei sich die DE. mit der Temp. ändert, u. ferner in Mischungen von W. mit Methylalkohol bei einer jeweils konstanten DE. der Mischungen von 50, 45, 40 u. 35. Der Wert der Stoßzahl Z ($\sim 5,8 \cdot 10^{11}$) in der Gleichung von ARRHENIUS scheint innerhalb der Fehlergrenzen unabhängig zu sein von der DE. u. der Ionenstärke in Mischungen von Methylalkohol u. W. konstanter DE. In Mischungen von Methylalkohol u. W. konstanter Zus. ändert sich die Stoßzahl mit der Art der Mischung u. der Ionenstärke. Der Einfl. der DE. des Lösungsm. auf die Geschwindigkeitskonstanten stimmt gut mit der Theorie von SCATCHARD-CHRISTIANSEN (C. 1932. II. 9) überein. Es wird empir. gezeigt, daß für diese Rk. in Mischungen von Methylalkohol u. W. konstanter DE. die folgende Gleichung gilt: $(\Delta k_0 / \Delta T)_D = -(\Delta k_0 / \Delta D)_T$. Der Einfl. der Ionenstärke auf die beobachteten Aktivierungsenergien bei der Ionenstärke Null stimmt gut mit den früher abgeleiteten Gleichungen überein. Die Aktivierungsenergie nimmt mit abnehmender DE. in Mischungen konstanter DE. ab. (J. Amer. chem. Soc. 60. 330—34. Febr. 1938. Buffalo, N. Y., Canisius College, Chem. Labor.) STÜBER.

* **G. G. Durrant**, **R. O. Griffith** und **A. McKeown**, *Die Photoreaktionen von Nitrinen mit Jod*. Die Rk. wird in Phosphatpuffern in Abhängigkeit von den verschied. Vers.-Bedingungen, wie Wellenlänge u. Intensität des Lichtes, Konz. von Jod, Nitrit u. Jodid u. dem p_H der Lsg. untersucht. Die Quantenausbeute γ ist unter allen Vers.-Bedingungen beträchtlich kleiner als 1 u. schwankt zwischen 0,005 u. 0,1. γ ist unabhängig von der absorbierten Intensität, der Jodkonz. u. (in bestimmten Grenzen) dem p_H der Lsg.; wird das p_H sehr verkleinert, so sinkt γ ab. Mit abnehmender Wellenlänge steigt γ an, wobei die Größe dieser Steigerung mit zunehmender Jodkonz. abnimmt; desgleichen wächst γ mit steigender NO_2^- -Konzentration. Steigende Jodkonz. verlangsamt die Rk., u. zwar ist bei blauem Licht ($\lambda = 436 m\mu$) dieser Einfl. bei hoher Absolutkonz. von J^- relativ größer als bei kleiner; bei grünem u. gelbem Licht ($\lambda = 546$ u. $579 m\mu$) geht die Verlangsamung durch ein Maximum. Es wird eine quantitative Beziehung für γ aufgestellt. Der Temp.-Koeff. der Photork. ist 1,33 zwischen

*) Photochem. Rkk. organ. Verbb. s. S. 4437—4439.

25 u. 35° u. von λ nicht merklich abhängig. Für den Rk.-Mechanismus werden die gleichen Sekundärprozesse wie bei der therm. Rk. (C. 1937. I. 2924) angenommen; als Primärprozesse kommen Anregung oder Dissoziation von J_2 oder J_3^- in Frage. (Trans. Faraday Soc. 34. 389—410. März 1938. Liverpool, Univ., MUSPRATT Labor. of Physical and Electrochemistry.)

V. MÜFFLING.

G. Kornfeld, *Der Primärvorgang bei der Photodissoziation in Schwefeltrioxyd*. KORNFELD u. WEGMANN (C. 1930. II. 3512) haben festgestellt, daß in UV-bestrahltem SO_3 die Absorptionsbanden des SO_2 auftreten, das durch photochem. Zers. des SO_3 entstanden sein muß. Es werden neue Verss. zur Feststellung des Mechanismus dieses Vorganges ausgeführt. Es wird ein HILGER-Quarzspektrograph E 316 verwendet. Als Lichtquelle dient eine Wasserstoffentladung, deren Licht durch Barbitursäure-u. KJ-Lsg. gefiltert wird. Das sorgfältig gereinigte SO_3 befindet sich in einem Quarzgefäß. Die Unterss. zeigen, daß die SO_2 -Zers. im wesentlichen durch Licht mit einer Wellenlänge $> 2760 \text{ \AA}$ hervorgerufen wird. Die Ergebnisse werden unter Hinzuziehung spektroskop. u. thermodynam. Daten für die Syst.-Komponenten ausgewertet. Es wird wahrscheinlich gemacht, daß der Primärvorgang des photochem. Prozesses in Bldg. eines SO_2 -Mol. u. eines O-Atoms im n. Zustand besteht; die allerdings recht unwahrscheinliche prim. Zers. des SO_3 in $SO + O_2$ kann jedoch nicht völlig ausgeschlossen werden. (Trans. Faraday Soc. 33. 614—17. Mai 1937. Wien, Univ.) H. ERBE.

* **A. B. van Cleave** und **E. K. Rideal**, *Die katalytische Vereinigung von Wasserstoff und Sauerstoff an Kupfer und Kupfer-Goldlegierungen*. Die Kinetik der H_2 - O_2 -Rk. an Cu u. Cu-Au-Legierungen wird bei niedrigen Gasdrucken untersucht, um die rein chem. Rkk. von den physikochem. Vorgängen der aktivierten Diffusion zu trennen, welch letztere die Rk.-Geschwindigkeit in bedeutendem Ausmaße mitbestimmt. Es werden im Temp.-Bereich von 170—250° brauchbare Ergebnisse erhalten. Die Rkk. sind in bezug auf den Gesamtdruck von erster Ordnung. In Gasmischungen im Verhältnis 2:1, 1:1 u. 4:1 ($H_2:O_2$) verschwinden beide Komponenten im Verhältnis 1:1 (u. nicht 2:1!). Für eine Reihe von Kombinationen wird die Aktivierungsenergie E berechnet; sie beträgt im Mittel $E = 6020 \pm 700 \text{ cal}$. Elektronogramme des auf dem als Kontakt dienenden Cu-Draht im Verlaufe der Rkk. sich bildenden roten Überzuges (Cu_2O) zeigen, daß die Substanz, auch nach langem Erhitzen auf 300°, amorph ist. Nach 10-std. Erwärmen in O_2 auf 300° bilden sich große Krystalle eines Gemisches von CuO mit (weniger) Cu_2O . Die Aktivierungsenergie für die Rk. an einem derartig stark oxydierten Kontakt beträgt $E = 8670 \pm 700 \text{ cal}$. Nach vorausgegangener Red. des Katalysators mit H_2 wird für E im Mittel $12800 \pm 1000 \text{ cal}$ gefunden. Au erweist sich als katalyt. inert. Nachdem Vorverss. mit Cu-Au-Legierung deren von dem des reinen Cu abweichendes Verh. gezeigt haben, werden Unterss. mit Cu_3Au u. Cu_9Au vorgenommen; die E -Werte liegen bei 9800 bzw. $8100 \pm 1000 \text{ cal}$. Die Ergebnisse deuten auf das Vorliegen von 3 verschieden. Rkk., von denen 2 miteinander gekoppelt sind. Sie sind für die H_2 -Bldg. an Cu geschwindigkeitsbestimmend. Die gekoppelten Vorgänge bestehen in der Bldg. eines Mol. Cu_2O für jedes entstehende H_2O -Mol.; sie haben E -Werte von 13 bzw. 6 kcal. Es wird angenommen, daß die 1. Rk. in der aktivierten Diffusion von H_2 , die andere in der von O_2 in das Cu besteht. Die eigentliche katalyt. W.-Bldg. findet auf der oxydierten Oberfläche mit einer Aktivierungsenergie von rund 9 kcal statt. Es ist möglich, daß die aktivierte Diffusion des O_2 eine Bldg. von Cu_2O u. eines freien Cu-Atoms aus CuO nach sich zieht; das Cu oder irgendein anderes, nicht durch O_2 vergiftetes Metall steht für die Chemisorption des H_2 zu Verfügung. (Trans. Faraday Soc. 33. 635—43. Mai 1937. Cambridge, Univ.) H. ERBE.

Guido Tedeschi, *Einige Beobachtungen über die katalytische Wirkung des Kupferoxyds bei der Verbrennung des Wasserstoffs*. (Vgl. C. 1936. II. 2849.) Im Gegensatz zum Vf. (C. 1936. I. 4251) nehmen VAN CLEAVE u. RIDEAL (vgl. vorst. Ref.) an, daß bei der Verbrennung von H_2 eine Red. von CuO zu Cu_2O der katalyt. Wrkg. vorausgeht. Vf. zeigt, daß unter seinen Vers.-Bedingungen CuO unverändert bleibt, u. auch keine stellenweise Bldg. von akt. Zentren aus Cu_2O anzunehmen ist (vgl. die hohe Aktivierungswärme), während bei VAN CLEAVE u. RIDEAL offenbar andere Bedingungen vorliegen, da sonst die Rk.-Geschwindigkeit nur sehr wenig von einer Änderung des Verhältnisses $H_2:O_2$ beeinflußt werden dürfte. (Gazz. chim. ital. 67. 609—11. Sept. 1937. Mailand, Techn. Hochsch., Labor. f. Elektrochemie u. physikal. Chemie.) R. K. MÜLLER.

*) Katalyt. Rkk. organ. Verbb. s. S. 4435—4439, 4452—4453.

M. S. Platonow und S. B. Anissimow, *Untersuchung der katalytischen Eigenschaften des Rheniums. V. Dehydrierung von Butylalkoholen.* (IV. vgl. C. 1938. I. 3580.) Die Unters. der katalyt. Dehydrierung von *n*-Butylalkohol u. von Isopropylcarbinol an verschied. Re-Präpp. ergab, daß der *n*. Alkohol beträchtlich leichter dehydriert wird als sein Isomer. Es zeigte sich, daß der aus NaReO_4 nach der Hydrazinmeth. hergestellte Katalysator wesentlich aktiver ist als der aus NH_4ReO_4 durch H_2 -Red. hergestellte. Bei der Rk. treten nur sehr wenig Nebenprodd. auf, was auf eine nur geringe Zers. des Butyraldehyds bzw. des Methyläthylketons schließen läßt. Eine vorläufige Berechnung der Aktivierungsenergie ergab für den *n*-Butylalkohol einen Wert von 12—13 kcal/Mol im Temp.-Gebiet von 300—400°; für den Isopropylcarbinol ergibt sich ein entsprechender Wert. (Chem. J. Ser. A. J. allg. Chem. [russ.: Chimitscheski Shurnal. Sser. A. Shurnal obschtschei Chimii] 7 (69). 1360—63. Mai 1937. Leningrad, Chem.-Technol. Inst.) KLEV.

G. Rienäcker, G. Wessing und G. Trautmann, *Der Einfluß der Atomanordnung der Kupfer-Palladiummischkristalle auf ihre Eigenschaften als Katalysatoren des Ameisensäuredampferfalls. III. Katalytische Untersuchungen an Legierungen.* (II. vgl. C. 1937. I. 565.) Cu-Pd-Legierungen mit 16,7, 23,7, 47,2, 51,2, 62,2, 75,0, 91,2 u. 100 Atom-% Pd werden dargestellt (vakuumerschmolzen, die Pd-reichen unter N_2). Die Legierungen werden einmal im ungeordneten (abgeschreckt), ferner im geordneten Atomzustand (getempert) auf ihre katalyt. Wirksamkeit untersucht. Die Legierung mit 23,7 Atom-% Pd ließ sich auch durch 14-tägiges Tempern nicht in geordneten Zustand überführen, was sowohl durch das Röntgenbild, wie durch die gleichbleibende Aktivierungsenergie bestätigt wird. Die Legierung mit 62,2 Atom-% Pd wies im Röntgenbild nach 20-tägigem Tempern (300°) zwar keinen Unterschied auf, doch lag die Aktivierungsenergie etwa 10 kcal tiefer u. die magnet. Suszeptibilität war gesunken. — Der Ameisensäuredampferfall erfolgt an den Legierungen nach nullter Ordnung $\rightarrow \text{H}_2 + \text{CO}_2$. Bei ungeordneten Mischkristallen liegt bis zu 62 Atom-% Pd die Aktivierungsenergie des Cu vor (23 kcal), die Wirksamkeit des Pd wird also stark abgeschwächt. Bei geordneter Atomverteilung werden die Aktivierungsenergien jedoch um 6—10 kcal erniedrigt. Diese Änderung der Aktivität steht jedoch mit der Änderung des Gittertyps nicht in direktem Zusammenhang, doch wird die Änderung der katalyt. Wirksamkeit von Vff. mit der Änderung im Elektronenbindungsverhältnis in Zusammenhang gebracht (Verstärkung des Diamagnetismus, magnet. Überstruktureffekt, hat scheinbar auch vergrößerte katalyt. Wirksamkeit zur Folge; s. auch Cu-Au-Legierungen). (Z. anorg. allg. Chem. 236. 252—62. 12/3. 1938. Freiburg i. Br., Univ., Chem. Labor., u. Göttingen, Univ., Technolog.-chem. Inst.) MECKBACH.

G. Rienäcker und E. A. Bommer, *Die katalytische Äthylenhydrierung an Kupfer-Silberlegierungen. IV. Katalytische Untersuchungen an Legierungen.* (III. vgl. vorst. Ref.) Es wurden Cu-Ag-Legierungen mit 0, 3, 37, 59, 84, 92, 97 u. 100% Ag-Geh. auf ihre katalyt. Wirksamkeit bei der Äthylenhydrierung untersucht. Die Rk. ist erster Ordnung, d. h. die entstandene Äthanmenge ist dem Partialdruck des Äthylens im Ausgangsgas proportional, der %ig. Umsatz ist vom Ausgangsgemisch unabhängig. Die Aktivität des Katalysators hängt von der Korngröße der Kristallite ab, also von der Länge der Phasengrenzlinie. Die Aktivierungsenergie der reinen Metalle, die die schlechtesten Katalysatoren darstellen, wird durch Beimischung des anderen Metalles innerhalb der Löslichkeitsgrenze stark erniedrigt (von 27 auf 17 kcal für Ag u. Ag + 3% Cu). Die Variation der Komponenten innerhalb der Mischungslücke (3—92% Ag) hat nur geringen Einfl. auf die Aktivität. Die Ergebnisse werden mit der Spaltung des Ameisensäuredampfes am gleichen Katalysator verglichen. (Z. anorg. allg. Chem. 236. 263—70. 12/3. 1938. Göttingen, Univ., Technolog.-chem. Inst.) MECKBACH.

[russ.] **G. I. Andrejew**, Leitfaden für Laboratoriumsübungen in der allgemeinen Chemie. Moskau: Wojen. akad. Mechanisatzii. 1937. (69 S.) 5,25 Rbl.

Emil Hermann Hamanke, Physik des Alltags. Prakt. Physik f. Jedermann. 2. Aufl. Stuttgart: Franckh. 1938. (264 S.) 8°. Lw. M. 4.80; f. Kosmos-Mitgl. M. 4.—

A₁. Aufbau der Materie.

E. Schrödinger, *Mittlere freie Weglänge der Protonen im Weltall.* Unter der Annahme einer gleichmäßigen Verteilung wird die mittlere freie Weglänge der Protonen gleich dem Umfang des Weltalls u. die Summe ihrer Wrkg.-Querschnitte ungefähr $\frac{1}{16}$ von dem des Weltalls. (Nature [London] 141. 410. 5/3. 1938. Graz, Univ.) HENNEB.

F. Zwicky, *Natürliche Veränderlichkeit der sogenannten physikalischen Grundkonstanten.* Nach früheren Arbeiten des Vf. (C. 1937. I. 4193) sollten unter bestimmten

Bedingungen Abweichungen von den üblichen Größen der physikal. Grundkonstanten (wie Ladung, m , magnet. Moment des Elektrons) zu beobachten sein. Diese Annahme würde die Anomalien in Nebelkammerspuren von HERZOG u. SCHERRER (C. 1936. I. 279), die eine scheinbare Energievergrößerung beim Stoß fanden, sowie in Spuren von BOTHE, der außerordentliche Energieverluste feststellte, erklären können. (Physic. Rev. [2] 53. 315. 15/2. 1938. Pasadena, Cal., Cal. Inst. of Technology.) HENNEBERG.

J. S. E. Townsend, *Eine Erklärung zu der Arbeit von Sten von Friesen „Über die Werte von fundamentalen Atomkonstanten“*. Vf. bemängelt, daß FRIESEN (C. 1937. II. 2483) die benutzten Originalarbeiten nicht zitiert u. daß seine Feststellungen über die Arbeiten von SCHUSTER u. J. J. THOMSON ungenau sind. (Proc. Roy. Soc. [London]. Ser. A. 163. 188—89. 19/11. 1937.) HENNEBERG.

H. Hermann, *Quantenmagnetische Berechnung des Elektronenhalbmessers*. Der quantenmagnet. Halbmesserformalismus fügt sich in den klass. elektr. ein (HERMANN). (Z. Physik 108. 218—22. 26/1. 1938.) JULFS.

J. C. Jaeger, *Über Bremsstrahlung*. (Vgl. C. 1936. II. 3052.) Die früher angewandte Meth. zur Berechnung des Wrkg.-Querschnittes für die Paarerzeugung durch ein γ -Strahlenbündel wird auf die Behandlung von Übergängen eines DIRAC-Elektrons zwischen 2 Zuständen positiver Energie in einem COULOMB-Felde ausgedehnt. Es ist somit theoret. möglich, eine exakte Schätzung des differentialen Wrkg.-Querschnittes für den Energieverlust durch Strahlung eines auf ein Atomfeld auftreffenden Elektrons zu erhalten. Die Berechnung ist nur für ziemlich langsame Elektronen durchführbar, die mehr als die Hälfte ihrer kinet. Energie im Felde eines schweren Kerns verlieren. Dieses trifft zu, wenn die nach der BORNSchen Approximation berechneten Werte als am wenigsten zuverlässig angesehen werden können. Zur Prüfung der BORNSchen Werte im Gebiet niedriger Energie wird der differentielle Wrkg.-Querschnitt für 2 bes. Fälle von Pb ($Z = 82$) für ein auftreffendes Elektron mit einer Gesamtenergie $E_0 = 3 \text{ mc}^2$, das eine Energie von $h\nu = 1,5 \text{ mc}^2$ u. $1,95 \text{ mc}^2$ verliert, berechnet. Die Wrkg.-Querschnitte werden für diese beiden Fälle angegeben. Zum Vgl. werden die nach der BORNSchen Approximation erhaltenen Werte beigefügt. In diesem Falle scheint die BORNSche Approximation ziemlich gute Ergebnisse zu liefern, mit Ausnahme gegen die kurze Wellengrenze, $h\nu \rightarrow E_0 - \text{mc}^2$, wo sie viel zu gering ist. Dieses ist zu erwarten, da die Wellenfunktion des Elektrons im Endzustand nicht mehr als eine angenähert ebene Welle betrachtet werden kann. Es kann ebenfalls gezeigt werden, daß sich für das DIRAC-Elektron — wie in der nichtrelativist. Theorie von SOMMERFELD — der Wrkg.-Querschnitt einem endlichen Wert an der kurzen Wellengrenze nähert. (Nature [London] 140. 108—09. 17/7. 1937. Tasmania, Univ.) G. SCHMIDT.

Theodore Kahan, *Die Theorie des Deuterons und die Austauschkräfte von exponentieller Form*. Ausführliche Darst. der C. 1937. II. 342 referierten Arbeit über das Verhältnis von MAJORANA- u. HEISENBERG-Kraft bei Voraussetzung einer Exponentialform der Potentiale. (J. Physique Radium [7] 8. 281—84. Juli 1937. Paris, Inst. HENRI POINCARÉ.) HENNEBERG.

Harald Wergeland, *Über die Theorie der Kernkräfte*. I. Vf. faßt den ^3H -Kern nach HEISENBERGS Oscillatormodell als aus drei harmon. Oscillatoren (2 Neutronen, 1 Proton) in ihren niedrigsten Quantenzuständen bestehend auf. Es ergeben sich dann Grenzen für die Werte der Größen V/b in dem Potentialansatz $V e^{-b/r^2}$, die mit den von VOLZ (C. 1937. II. 3125) angegebenen Werten (gleiches b , verschied. V für die verschied. Kräftetypen vorausgesetzt) unverträglich sind. (Kong. Norske Vidensk. Selsk. Forhandl. 10. 113—16. 1938.) HENNEBERG.

Louis Goldstein, *Über die Theorie der Kernreaktionen*. Nach der Auffassung von BOHR kann ein Kernprozeß in zwei Teile zerlegt gedacht werden: Zuerst Einfangen des stoßenden Teilchens u. Anregung des gestoßenen Kerns; alsdann Zerfall des angeregten Kerns unter Emission eines seiner Teilchen. Vf. behandelt derartige Prozesse unter der Annahme, daß sich der Kern als entartetes Gas auffassen läßt. Für die Emission eines Teilchens ergibt sich dann eine Art RICHARDSONSche Gleichung, die Vf. hier auf statist. Wege ableitet. In diese Gleichung geht als unbekannter, nur aus den Wellenfunktionen zu bestimmender Parameter die Wahrscheinlichkeit dafür ein, daß ein Teilchen, welches energet. die Möglichkeit des Austritts aus dem Kern hat, tatsächlich austritt. (C. R. hebd. Séances Acad. Sci. 206. 42—44. 4/1. 1938.) HENNEBERG.

Philip M. Morse, *Analytische Wellenfunktionen für Kern- und Atomzusammenstoßprobleme*. Die vom Vf. angegebene Wellenfunktion dient zur Berechnung der unelast.

u. Austausch-Zusammenstoß-Wrkg.-Querschnitte u. liefert genauere Ergebnisse als die BORNsche Annäherung, die annimmt, daß der Phasenwinkel Null ist. Die Funktion kann auch modifiziert werden, um angenähert die Polarisation des getroffenen Atoms zu liefern. (Bull. Amer. physic. Soc. **12**. Nr. 2. 10; Physic. Rev. [2] **51**. 1003. 1937. Massachusetts, Institute of Technology.)

G. SCHMIDT.

E. Wilhelmy, *Resonanzaustritt von Protonen und α -Teilchen*. (Vgl. C. 1937. II. 1512.) Mit Neutronen aus Rn + Be u. Po + Be werden N_2 , O_2 , F, SO_2 u. SF_6 beschossen, die sich in einer Ionisationskammer befinden. Jeder Ionisationsstoß liefert die Summe von Neutronenenergie u. der Energietönung der betreffenden Umwandlung. Es werden Gruppen diskreter Energie von Protonen (S) u. α -Teilchen (N, O, F, S) beobachtet. Die Energien liegen zwischen 0,5 u. 5 e-MV. Unter Annahme der BOHRschen Vorstellung des Zwischenkernes werden die auftretenden Prozesse als Austrittsresonanz gedeutet. (Z. Physik **107**. 769—79. 14/12. 1937. Heidelberg, Inst. f. Phys. am K. W.-Inst. f. med. Forschung.)

LINKE.

W. Maurer, *Anregungsfunktion und Energieverteilung der Neutronen aus Bor mit Po- α -Strahlen*. Es wird die Neutronenausbeute aus Po + B in Abhängigkeit von der Reichweite der α -Teilchen untersucht. Man findet Resonanzstufen einer Maximalbreite von 100 kV. Bei dem Vorgang $^{11}B(\alpha, n)^{14}N$ treten vier Resonanzen für den α -Eintritt auf, die an derselben Stelle liegen wie die von WILHELMY (vgl. vorst. Ref.) für den umgekehrten Prozeß gefundenen Energien für den Resonanzaustritt von α -Teilchen. (Z. Physik **107**. 721—29. 14/12. 1937. Heidelberg, Inst. f. Phys. am K. W.-Inst. f. med. Forschung.)

LINKE.

Erwin Fünfer, *Resonanzeffekte bei (α, n)-Kernumwandlungen*. Die Neutronenausbeute bei der Beschießung von N_2 u. Ar durch ThC' α -Strahlen ist keine kontinuierliche Funktion der α -Strahlenenergie, sondern es findet die Auslsg. der Neutronen in Resonanzstufen von 40 ekV Breite statt. Diese Breite stellt eventuell nur ein Maximum dar, das durch die Genauigkeit der Unterteilung der Geschoßenergie bedingt sein kann. Die Ergebnisse lassen sich qualitativ mit der BOHRschen Auffassung der Kernumwandlungen vereinbaren. (Physik. Z. **38**. 967—69; Z. techn. Physik **18**. 541—43. 1/12. 1937.)

JULFS.

Hans Adam, *Über die Winkelverteilung der durch Ultrastrahlung und harte γ -Strahlen in Blei paarweise ausgelösten Sekundärteilchen*. Es wird die Winkelverteilung der in Blei durch Ultrastrahlung u. γ -Strahlung des ThC' ausgelösten Elektronenpaare bestimmt. Die Sekundärteilchen der Ultrastrahlung gruppieren sich im wesentlichen um die Richtung des Primärstrahles. Ein Minimum bei Winkeln $< 10^\circ$ konnte entgegen anderen Autoren nicht gefunden werden. Über 30° liegen die je zwei Teilchen kaum auseinander. Für die ThC' - γ -Strahlung (2,62 eMV) wird bei dünner Bleifolie als Streumittel ein Maximum der Winkelverteilungsfunktion bei 30° gemessen. (Physik. Z. **38**. 824—31. 1/11. 1937.)

JULFS.

Gerd Burkhardt, *Zur Arbeit von H. Adam: „Über die Winkelverteilung von Sekundärteilchen“*. Die von ADAM (s. vorst. Ref.) mitgeteilten Vers.-Ergebnisse bestätigen die Formel für die Paarbdg. nach BETHE u. HEITLER weder im allg. Verlauf noch in der Lage des Maximums. Die Diskrepanz ist neben der unvermeidlichen Unübersichtlichkeit der geometr. Anordnung im Vers. durch die Unsicherheit der theoret. Berechnung erklärbar. (Physik. Z. **38**. 831—33. 1/11. 1937.)

JULFS.

W. Bothe, W. Gentner, H. Maier-Leibnitz, W. Maurer, E. Wilhelmy und K. Schmeiser, *Untersuchungen über Kernumwandlungen und Ultrastrahlung*. Zusammenfassender Bericht über Arbeiten der genannten Autoren bzgl. Austrittsresonanzen geladener Teilchen, Eindringungsresonanzen bei der Umwandlung von Bor durch α -Strahlen mit Neutronenemission, Anlagerungsprozesse mit Protonen, Unters. eines metastabilen ^{13}C -Kernes u. Messungen von Höhenstrahlen kleiner Winkeldivergenz. (Z. techn. Physik **18**. 538—51; Physik. Z. **38**. 964—67. 1/12. 1937.)

KOLH.

H. Geiger, *Die kosmischen Strahlenschauer*. Es werden verschied. Messungen an Höhenstrahlschauern, die über die Winkel- u. Energieverteilung der Schauer, sowie über die Absorbierbarkeit sowohl der Schauerstrahlen, als auch der schauerauslösenden Strahlen Aufschluß geben, zusammengestellt. Weiter wird der Begriff der Treffwahrscheinlichkeit bei Koinzidenzmessungen näher erläutert u. daraus Folgerungen für die Auswertung der ROSSischen Koinzidenzkurve gezogen. Diese Kurve, die den Zusammenhang zwischen der Schauerhäufigkeit u. der Dicke der schauererzeugenden Schicht angeben soll, verändert sich nämlich, wenn die Treffwahrscheinlichkeiten berücksichtigt werden, da diese ebenfalls von der Schichtdicke abhängen. Aus dieser

neuen Kurve können dann Aussagen über die Absorbierbarkeit der Schauerstrahlen u. über die Materialabhängigkeit der Schauerauslg. gewonnen werden. (Z. techn. Physik 18. 510—17; Physik. Z. 38. 936—43. 1/12. 1937.)

MATTHES.

Darol K. Froman und J. C. Stearns, *Änderung der spezifischen Ionisation mit der Höhe und zenitale Richtungsverteilung der Höhenstrahlen*. Mit einer 4-fach-Koinzidenz-anordnung wurden Messungen in einer Höhe von 40 u. 4500 m (in Peru) der zenitalen Richtungsverteilung ausgeführt. Diese entspricht etwa einer Form $J(\psi) = J_0 e^{-0,1754 \cdot \cos^2 \psi}$. Die Gesamtzahl der im Einheitswinkel auf die Einheitsfläche einfallenden Strahlen wird berechnet u. durch Vgl. mit Ionisationsmessungen anderer Autoren die spezif. Ionisation bestimmt. Dabei ergibt sich: Gesamtzahl der in der Stde. auf ein horizontales Quadratcentimeter einfallenden Strahlen: $78,3 \pm 2,5$ in 40 m, 306 ± 22 in 4500 m Höhe; Anzahl der Vertikalstrahlen in der Stde. auf ein Quadratcentimeter im Einheitswinkel $58,4 \pm 1,9$ bzw. 228 ± 15 . Mittlere spezif. Ionisation $82,0 \pm 2,6$ bzw. $87,5 \pm 6$ Ionen/cm⁻¹. (Canad. J. Res. 16. Sect. A. 29—40. Febr. 1938.)

KOLH.

Alfred Ehmert, *Über den Breiteneffekt der kosmischen Ultrastrahlung*. Aus der Absorptionskurve koinzidierender Höhenstrahlen für senkrechten Einfall im Bereich von 0,13 bis zu etwa 1000 m ergeben sich neue Gesichtspunkte für eine Aufteilung der Intensität in 2 je durch einen Absorptionsexponenten charakterisierte Komponenten. Diese Aufteilung kann durch die aus ihr zu ziehenden Folgerungen für den Breiten-effekt an vorhandenen Messungen geprüft u. bestätigt werden. Die harte Komponente besteht prim. aus elektr. geladenen Teilchen, zwischen deren Energie u. Reichweite eine ziemlich eindeutige Beziehung bestehen muß. (Z. techn. Physik 18. 549—52; Physik. Z. 38. 975—78. 1937.)

KOLHÖRSTER.

Max G. E. Cosyns, *Zur azimutalen Richtungsverteilung der Höhenstrahlen*. Zur experimentellen Best. der geomagnet. Breite, unter welcher die magnet. beeinflussten azimutalen Asymmetrien aufzutreten beginnen, wurden in einer 3-fach-Zählrohr-koinzidenz-anordnung die Richtungsverteilung der Höhenstrahlen zwischen einem Zenitwinkel von 0—86° in Azimutalen von 15° fortschreitend, auf dem Pic du Midi de Bigorres (Pyrenäen) in einer Höhe von 2900 m unter einer magnet. Breite von 45° 58' gemessen. Hieraus folgt, daß die krit. magnet. Breite bei 3000 m Höhe u. 0° Länge im Maximum 48° beträgt. Widersprechende Ergebnisse anderer Forscher können zum Teil wenigstens auf den Längeneffekt zurückgeführt werden. (Bull. Cl. Sci. Acad. roy. Belgique [5] 24. 132—42. 5/3. 1938.)

KOLHÖRSTER.

Chr. Gerthsen, *Streuung von Heliumkanalstrahlen an Heliumatomkernen*. Es wird untersucht, ob die Winkelverteilung der an He-Teilchen gestreuten He-Kanalstrahlen den Gesetzen der klass. Mechanik (DARWIN) oder den wellenmechan. Gesetzen (MOTT) gehorchen. Die Vers. zeigen eindeutig, daß die DARWINSche Formel den experimentellen Befund nicht richtig wiedergibt. (Physik. Z. 38. 833—36. 1/11. 1937.)

JULLFS.

S. R. Tibbs, *Elektronenenergiebanden in metallischem Kupfer und Silber*. Auf Grund experimenteller Unterss. von SKINNER u. JOHNSTON (C. 1938. I. 1534) u. FARINEAU (C. 1938. I. 2310) über die Absorptions- u. Emissionsbanden im Gebiet weicher Röntgenstrahlen werden die Niveaus der Leitungselektronen von Cu u. Ag betrachtet. Es zeigt sich, daß eine Wellenfunktion, die Knotenebenen in der Mitte zwischen den (111)-Ebenen hat, dem Zustand, der die obere Grenze der ersten Banden der Niveaus der Leitungselektronen für diese Richtung bezeichnet, zuzuordnen ist. Der tiefste Zustand der zweiten Banden ist ein reines p-Niveau. (Proc. Cambridge philos. Soc. 34. 89—99. Jan. 1938. Bristol, Univ., H. H. WILLS Physics Labor.) KUBASCHEWSKI.

Horia Hulubei, *Neue Untersuchungen über das Element 87 (Ml)*. In Fortsetzung früherer Verss. (vgl. C. 1936. II. 1293) untersucht Vf. jetzt seine, die schweren Alkali-metalle enthaltenden Anreicherungsprodd. auf die $L\beta$ - u. $L\gamma$ -Linien im Röntgenspektrum. Es werden ausführliche Angaben über die in der Nähe der zu erwartenden $L\beta$ - u. $L\gamma$ -Linien des Elementes 87 liegenden Linien mitgeteilt. Eine bei 838 XE. liegende Linie, die mit Pb γ_1 koinziiert, wird dem Element 87 zugeschrieben, da sie in der Eigenstrahlung der Röhre nicht auftrat u. mit der Konz. der schweren Alkali-metalle im Präp. intensiver wurde. Entsprechend wird eine bei 856 XE. liegende Linie diesem Element zugeschrieben, da sich eine eventuelle Störung durch Sn K β_2 ausschließen ließ. Von einer stets vorhandenen Linie bei 715 XE. wird nachgewiesen, daß sie weder der Mo K α -, noch der U L β_1 -Linie entspricht, sondern 87 L γ_1 darstellt. Anschließend bespricht Vf. die Arbeiten von HIRSH (C. 1937. II. 517) u. PAPISH u. WAINER (C. 1931. II. 2689) u. kommt entgegen den Einwänden von HIRSH zu dem

Schluß, daß die von ihm früher (l. c.) angegebenen $L\alpha$ -Linien dem Element 87 zuzuschreiben sind. Durch zahlreiche Kontrollen, wie Beobachtung der Linien in mehreren Ordnungen u. Verwendung verschied. Krystalle im Spektrometer hält Vf. seine Befunde für sicher. (C. R. hebdomadaire Séances Acad. Sci. 205. 854—57. 8/11. 1937.) THILO.

Frantz Perrier, *Die von durch Reibung elektrisierten Dielektrika ausgehende Strahlung*. Vf. konnte früher (C. 1938. I. 1312) qualitativ zeigen, daß von geladenen Dielektrika eine ionisierende Strahlung ausgeht, die durch die Entladung des Dielektrikums verursacht ist. Die weitere Prüfung der Strahlung hat ergeben, daß sie unsichtbar ist, keine Fluoreszenz erregt u. handelsübliche Folien aus Zinn u. Aluminium nicht zu durchdringen vermag. Die vom Vf. geprüften Stoffe waren in Streifen von 3 mm Dicke geschnitten u. poliert. Die emittierte Strahlung wurde in einer Ionisationskammer gemessen, sie nimmt mit der Zeit angenähert hyperbol. ab. Der Absorptionskoeff. der Strahlung in Luft steigt mit der Zeit an, u. zwar bewegt sich der Wert von μ (cm^{-1}) für Bernstein zwischen 2 u. 6, Schwefel zwischen 3 u. 10, Ebonit zwischen 8 u. 10, Paraffin zwischen 13 u. 17. Vf. glaubt aus seinen Messungen schließen zu müssen, daß es sich um eine Wellenstrahlung handelt. Da jedoch keine sichtbare Fluoreszenz durch sie erregt werden kann, dürfte sie kaum im ultravioletten Spektralgebiet liegen. (C. R. hebdomadaire Séances Acad. Sci. 206. 107—09. 10/1. 1938.) REUSSE.

Frantz Perrier, *Bestimmung der Wellenlängen der von elektrisierten Nichtleitern ausgesandten Strahlung. Versuch einer theoretischen Erklärung*. (vgl. vorst. Ref.) Die Absorptionskoeff. der von Bernstein, Schwefel u. Hartgummi, die durch Reibung elektrisiert waren, ausgesandten Strahlung wurden in Celluloid u. Luft bestimmt. Aus den Ergebnissen läßt sich ableiten, daß die Frequenz der ausgesandten Strahlung proportional der Potentialdifferenz zwischen den beiden Seiten des Dielektrikums (Celluloid) ist. Die Wellenlängen der ausgesandten Strahlen liegen in der Nähe von 10 Å. (C. R. hebdomadaire Séances Acad. Sci. 206. 831—33. 14/3. 1938.) KUBASCHEWSKI.

J. Errera, *Untersuchung intra- und intermolekularer Bindungen im nahen Ultrarot. Chemische Folgerungen*. Zusammenfassende Darstellung. (Helv. chim. Acta 20. 1373 bis 1387. 1/12. 1937. Brüssel, Univ.) H. ERBE.

* **A. v. Kiss** und **D. v. Czeglédy**, *Zur Lichtabsorption der Kobaltkomplexe*. (Vgl. C. 1938. I. 1074.) Es werden die Extinktionskurven zwischen 195 u. 700 $m\mu$ aufgenommen für folgende Kobaltkomplexe: $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_3$, $[\text{Co}(\text{En})_3]\text{Cl}_3$, $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{H}_2\text{O}]\text{Cl}_3$, $[\text{Co}(\text{NH}_3)_4(\text{H}_2\text{O})_2]\text{SO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}]\text{Cl}_2$, $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{NO}_2]\text{Cl}_2$, $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{SCN}]\text{Cl}_2$, $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{NO}_3]\text{Cl}_2$, $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{NO}_3](\text{NO}_3)_2$, $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{OH}]\text{Cl}_2$, $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{CO}_3]\text{NO}_3$, $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{S}_2\text{O}_8]\text{Cl}$, $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{SO}_3]\text{Cl}$, $[\text{Co}(\text{NH}_3)_4\text{C}_2\text{O}_4]\text{NO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$, $[\text{Co}(\text{NH}_3)_4\text{CO}_3]\text{Cl}$, $[\text{Co}(\text{Pyr})_2\text{Cl}_2]\text{Cl} \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $[\text{Co}(\text{En})_2]\text{Cl}_2\text{Cl}$, $[\text{Co}(\text{NH}_3)_3(\text{NO}_2)_3]$, $\text{K}_3[\text{Co}(\text{CN})_6]$, $\text{K}[\text{Co}(\text{NH}_3)_2(\text{NO}_2)_4]$, $\text{Na}_3[\text{Co}(\text{NO}_2)_6]$, $\text{K}_3[\text{Co}(\text{C}_2\text{O}_4)_3] \cdot 6\text{H}_2\text{O}$. Die wss. Lsgg. zersetzlicher Komplexe wurden während der Aufnahmen mehrmals neu hergestellt. Die Veränderungen der Komplexe, wie Aquotisierung, Bldg. von Hydroxokomplexen, lassen sich durch Änderung der Absorption verfolgen. Es werden die Vers.-Ergebnisse diskutiert, sowie mit Befunden anderer Autoren verglichen. Die Elektronenkonfigurationen werden an Hand der Spektren gedeutet. (Z. anorg. allg. Chem. 235. 407—26. 9/3. 1938. Szegedin [Szeged], Ungarn, Univ., Inst. f. allg. u. anorgan. Chem.) MECKBACH.

James H. Hibben, *Die Reemission von sichtbarem Licht und die Färbung gewisser Krystalle durch ultraviolettes Licht*. Bei Bestrahlung großer MgO-Krystalle mit UV-Licht, bes. der Hg-Linie 2536 Å, tritt tiefe Purpurfärbung ein. Beim Entfernen der Strahlungsquelle beginnt sofort die Entfärbung, die sehr schnell anläuft u. als Zeitfunktion immer langsamer vor sich geht. Die simultane Lichtemission erstreckt sich nicht nur auf das gesamte sichtbare Spektr., sondern auch auf das nahe Infrarot. Die ursprünglichen MgO-Krystalle zeigen höchstens eine sehr schwache Absorption im UV. Es wird angenommen, daß der beobachtete Effekt auf einer Elektronenwanderung beruht, wobei die Reemission der Rekombination zugeordnet ist. Da sich nicht alle Proben von MgO-Krystallen völlig gleichartig verhalten, ist es möglich, daß die Erscheinungen durch gewisse Anhäufungen von Verunreinigungen im MgO-Gitter bedingt sind. — Die Geschwindigkeit der Wiederaussendung der Strahlungsenergie (= Geschwindigkeit der Entfärbung) wird durch Temp.-Steigerung stark beeinflusst. Während die völlige Entfärbung bei 25° innerhalb von mehreren Wochen vor sich geht, ist sie bei 1000° nach 3 Min. eingetreten. Auch die Bestrahlung des gefärbten Materials mit der Hg-Linie 4358 Å bewirkt Entfärbung im Laufe von 30 Minuten. Wegen des

*) Spektrum u. Ramanspektrum organ. Verbb. s. S. 4439—4441, 4478.

antagonist. Effektes der Hg-Linien 2536 u. 4358 Å sind die Hochdruck-Hg-Quarzlampen zur Erzeugung der Färbung wenig geeignet, während man mit dem Niederdruckentladungstyp ausgezeichnete Ergebnisse erzielt. (Physic. Rev. [2] 51. 530. 15/3. 1937. Washington, Carnegie Inst.) H. ERBE.

R. Hiltcher, *Polarisationsoptische Untersuchung des räumlichen Spannungszustandes im konvergenten Licht*. Unter Benutzung des Kunstharzes Trolon wurde ein Verf. entwickelt, den räumlichen Spannungszustand polarisationsopt. im konvergenten Licht zu untersuchen. Das elast. verformte Trolon verhält sich opt. wie ein rhomb. Krystall. Es wird zunächst ausführlich das Indexellipsoid, das Interferenzbild einer Krystallplatte im konvergenten Licht, die Deutung der Interferenzbilder u. die Auswertung der Achsenbilder besprochen. Auf dieser Grundlage wird das neue Verf., das sich an das von OPPEL entwickelte Erstarrungsverf. anschließt, aufgebaut. Man erhält mit dem neuen Verf. für den räumlichen Spannungszustand das MOHRsche Kreissyst. ohne Angabe des Koordinatenursprungs. (Forsch. Gebiet Ingenieurwes. Ausg. A 9. 91—103. März/April 1938. Immenstadt.) GOTTFRIED.

Takeo Fujiwara und Tiyou Hukuda, *Eine Methode zur Beobachtung der elastischen Eigenschaften von Metalldrähten bei hohen Temperaturen*. Es wird eine Meth. zur Messung der elast. Eigg. von Metalldrähten bei hohen Temp. beschrieben. Hierfür wird ein W-Draht vertikal in ein Rohr eingespannt u. mittels eines durchgeleiteten elektr. Stromes im Vakuum auf Temp. von 500—3000° erhitzt. Die Dehnung des Drahtes erfolgt durch Einwirkenlassen einer magnet. Kraft. Wird nun die Dehnung gemessen, so lassen sich die elast. Eigg. des Drahtes bestimmen, wenn der durchgeleitete elektr. Strom u. die Größe der magnet. Kraft bekannt sind. (J. Sci. Hiroshima Univ. Ser. A 8. 93—98. Febr. 1938. Hiroshima Univ., Physical Labor. [Orig.: engl.] KUBASCHEWSKI.

H. Lowery, H. Wilkinson und D. L. Smare, *Über die optischen Konstanten von Kupfer-Zinklegierungen*. Die opt. Konstanten (Brechungsindex, Reflexions- u. Absorptionskoeff.) von 8 verschied. Cu-Zn-Legierungen werden nach DRUDE für den Bereich von 4358—6800 Å bestimmt. Die Meßanordnung u. das Meßverf. wurden an anderer Stelle bereits geschildert (C. 1936. I. 2295). Die Herst. u. das Polieren der Proben wird beschrieben. Die Vorbehandlung der Proben hat auf die Lage der Dispersionskurven einen beträchtlichen Einfl. (vgl. auch C. 1937. II. 12). Die Änderung der opt. Konstanten mit der Zus. wird untersucht. Dabei zeigt sich, daß bei steigendem Zn-Geh. die Absorption im langwelligen Gebiet wächst u. das Absorptionsmaximum weniger scharf wird u. sich in das kurzwelligere Gebiet verschiebt. (Proc. phys. Soc. 49. 345—53. 1/7. 1937. London, North-Western Polytechnic; Manchester, Coll. of Technology.) WEIBKE.

N. F. Mott, *Die theoretische Interpretation der optischen Konstanten von Kupfer-Zinklegierungen*. (Vgl. vorst. Ref.) Die experimentellen Resultate von LOWERY, WILKINSON u. SMARE für die opt. Konstanten von Cu-Zn-Legierungen werden vom Standpunkt der Elektronentheorie erörtert. (Proc. phys. Soc. 49. 354—56. 1/7. 1937. Bristol, Univ., WILLS Physical Labor.) WEIBKE.

Wilhelm Gerard Burgers, Johann Diedrich Fast und Frans Marie Jacobs, *Zug- und RekrySTALLISATIONSTEXTUR VON ZIRKONDRADHT*. Beim Kaltziehen von Zr-Draht ohne jede Glühung, das durch Ziehen eines in einem Eisenrohr eingeschlossenen Zr-Stabes vorgenommen wird, wird eine Zugtextur nachgewiesen, die sich von der eines n. durch Düsen gezogenen Drahtes unterscheidet. Es liegt nicht nur die Basisebene (0 0 0 1), sondern auch eine digonale Achse II. Art (1 0 1 0) der Drahtachse parallel. Bei RekrySTALLISATION tritt eine von der Zugtextur abweichende RekrySTALLISATIONSTEXTUR auf: bei gleichbleibender Lage der Basisfläche liegt eine digonale Achse I. Art (1 1 2 0) parallel zur Drahtachse. Diese Textur bleibt beim Glühen oberhalb des Übergangspunktes u. beim Wiederabkühlen auf Raumtemp. erhalten. (Z. Metallkunde 29. 410 bis 412. Dez. 1937. Eindhoven [Holland], N. V. Philips' Gloeilampenfabrieken, Naturkundig Laboratorium.) KUBASCHEWSKI.

Takeo Fujiwara und Yosaku Umemoto, *Kornwachstum der Mikrokrystalle in einem gezogenen Aluminiumdraht*. Das Wachstum der Krystallite in einem gezogenen Al-Draht wird röntgenograph. verfolgt. Es zeigt sich, daß die Krystallite beim Erhitzen parallel zur Oberfläche des Drahtes wachsen u. schließlich ein ringförmig angeordnetes großes Korn bilden. (J. Sci. Hiroshima Univ. Ser. A 8. 87—92. Febr. 1938. Hiroshima Univ., Physical Labor. [Orig. engl.] KUBASCHEWSKI.

Tikao Hudita, *Notiz über die Orientierung von Einkrystalldrähten aus Aluminium*. (Vgl. auch C. 1937. II. 3574.) Die Orientierung in gezogenen Al-Drähten nach dem

Anlassen, wobei Rekrystallisation auftritt, wurde röntgenograph. untersucht. Es zeigt sich, daß die Orientierung der Einkristalle vorzugsweise nach der (2 1 0)- u. (1 1 0)-Achse erfolgt, wenn der Draht nur in einer Richtung gezogen u. für eine bestimmte Zeitdauer auf eine bestimmte Temp. angelassen war. Wurde der Draht jedoch zweimal angelassen oder war er in verschied. Richtungen gezogen, so war keine Orientierungsrichtung begünstigt. (J. Sci. Hiroshima Univ. Ser. A 8. 103—05. Febr. 1938. Hiroshima Univ., Physical Labor. [Orig.: engl.] KUBASCHEWSKI.

Yosinori Seiki, *Beugungsringe bei Laueaufnahmen an gezogenem Aluminiumdraht*. (Vgl. auch C. 1936. II. 3517.) Es werden die Beugungsringe, die bei Laueaufnahmen an einem gezogenen Al-Draht auftreten, untersucht. Dabei kommt Vf. zu dem Schluß, daß sich durch das Ziehen zersprengte submk. Krystalle zwischen den größeren Krystallen befinden. Nach längerem Lagern bei Raumtemp. rekrystallisieren diese submk. Krystalle wieder zu größeren. (J. Sci. Hiroshima Univ. Ser. A 8. 99—102. Febr. 1938. Nagasaki Pharmaceut. College, Physic. Inst. [Orig.: engl.] KUBASCH.

Michel Cymboliste, *Beziehungen zwischen dem Oberflächenzustand von Elektrolytchrom, seiner Struktur und seinen mechanischen Eigenschaften*. (Vgl. C. 1938. I. 3686.) Es wird gezeigt, daß Unregelmäßigkeiten der Oberfläche von elektrolyt. abgeschiedenen Cr-Ndd. durch eine anomale Orientierung der Krystallite bedingt sind. Durch solche anomalen Orientierungen u. durch die unregelmäßige Verteilung nicht metall. Einschlüsse werden die mechan. Eig. von Elektrolytchrom verschlechtert. (C. R. hebd. Séances Acad. Sci. 206. 247—49. 24/1. 1938.) KUBASCHEWSKI.

A. H. Wilson, *Gitteränderungen bei der Bildung von Überstrukturen in Legierungen*. Die Theorie von BETHE (C. 1935. II. 2022) über geordnete u. ungeordnete Verteilung in Legierungen wird verallgemeinert, so daß auch Übergänge, bei welchen sich die Gitterstruktur von kub. zu tetragonal ändert (AuCu), einbezogen werden. Es wird gezeigt, daß eine Diskontinuität in dem geordneten Zustand bei der Übergangstemp. auftritt. Ein Ausdruck für den Grad der Tetragonalität als Funktion der geordneten Verteilung wird entwickelt. (Proc. Cambridge philos. Soc. 34. 81—88. Jan. 1938. Trinity College.) KUBASCHEWSKI.

O. Kubaschewski, *Die Löslichkeit von Gasen in Metallen*. Zusammenfassendes Referat. Im einzelnen werden erörtert: Zusammenhang zwischen Absorption, Adsorption u. Diffusion, Absorptionsgeschwindigkeit, Best.-Verf. gelöster Gase, Lsg.-Gesetze, Absorptionsmechanismus, Absorption u. Metalloberfläche, Gaslöslichkeit in Legierungen, Gitterstruktur fester Lsgg., Gasporosität, Einfl. der Gase auf die mechan. u. physikal. Eig. der Metalle. Ausführliche Literaturangaben. (Z. Elektrochem. angew. physik. Chem. 44. 152—67. Febr. 1938.) MECKBACH.

A₂, Elektrizität. Magnetismus. Elektrochemie.

A. Boutaric, *Bemerkungen zum Prinzip der Erhaltung der Elektrizität*. Vf. weist darauf hin, daß das Prinzip der Erhaltung der Elektrizität auch bei inneratomaren Vorgängen gewahrt ist, im Gegensatz zu den Prinzipien der Erhaltung von M. u. Energie. (J. Physique Radium [7] 9. 67—68. Febr. 1938. Dijon, Frankreich, Faculté des Sciences, Labor. de Phys. générale.) REUSSE.

Frantz Perrier, *Wirkung eines elektrischen Feldes auf einen aufgeladenen Isolator in Luft; Ionisation der letzteren*. (Vgl. C. 1938. I. 1313 u. EICHENBERGER, C. 1937. I. 1090.) Vf. hat die Verss. von EICHENBERGER erweitert, die sich mit dem Vorgang der Entladung eines oberflächlich beladenen Dielektrikums (Bernstein sorgfältig gesäubert u. getrocknet u. dann mit Seide gerieben) u. mit der Einw. außen angelegter elektrost. Felder auf diesen Vorgang befassen. Bes. die qualitativen Vers.-Ergebnisse bei verschied. Drucken beweisen, unabhängig von jeder Annahme über den Verlauf dieser Erscheinung (vgl. auch REBOUL, C. 1935. I. 1977) die wichtige Rolle, die die umgebende Luft infolge Ionisationswrkkgg. bei der Entladung fester Dielektriken spielt. (C. R. hebd. Séances Acad. Sci. 205. 33—36. 5/7. 1937.) KOLLATH.

Y. Saito, *Der Einfluß mechanischer Kräfte auf den elektrischen Durchschlag in einem Krystall*. Vf. mißt den elektr. Durchbruch an verschied. geschnittenen Steinsalzkristallen, die sich unter mechan. Druck oder Zug befinden. Es wird mit 50-periodiger Wechselspannung gearbeitet, als Elektroden dienen eine durch Kathodenzerstäubung aufgebrauchte Silberelektrode u. eine feine halbkugelige Spitze. Durch Gewichte konnten meßbare Drucke bzw. Züge auf die Proben ausgeübt werden, welche sich während der Messung in einem isolierenden Öl befanden. Vers.-Ergebnisse: 1. Bei Druck durch die Elektrodenspitze steigt die Durchschlagsspannung mit dem Druck linear an bis zu

einer Belastung von ca. 0,5 kg, dann nimmt die Spannung unregelmäßig ab. Die absol. Werte sind am höchsten bei Ausübung des Druckes auf die 1 1 1-Ebene, geringer bei der 1 0 0-, am niedrigsten bei der 1 1 0-Ebene. 2. Wirken Zugkräfte an der Probe, dann sind die relativen Änderungen der Durchbruchfeldstärke in Abhängigkeit von dem Zug geringer. Im allg. nimmt die Durchschlagsspannung mit steigendem Zug ab. 3. Wird wie bei 1. ein Druck auf die Probe ausgeübt, jedoch nicht mit der Elektrode, dann ändert sich die Durchschlagsspannung fast gar nicht (geringe Zunahme bei Belastungen bis zu 800 g/qmm). — Vf. berichtet im einzelnen über Gesetzmäßigkeiten bzgl. der Entladungswege in den Krystallen u. diskutiert die gefundenen Meßergebnisse. (Electrotechn. J. 2. 87—91. April 1938.) REUSSE.

Y. Saito, *Oberflächendurchbruch von Glimmer*. Vf. mißt den elektr. Durchbruch auf der Oberfläche von gespaltenem Glimmer. Die Spannung wurde durch aufgedampfte Elektroden zugeführt. Die Proben befanden sich dabei unter Transformatoröl. Es wird festgestellt, daß die Oberflächen-Durchbruchspannung eine Funktion der Glimmerart, des umgebenden Isolieröles u. etwaiger mechan. Drucke ist. (Electrotechn. J. 2. 96. April 1938. Tokyo, Japan, Univ. of Engin.) REUSSE.

W. Prushinina-Granowskaja, *Die Natur der elektrischen Leitfähigkeit des Glimmers in starken elektrischen Feldern*. (J. exp. theoret. Physik [russ.: Shurnal experimentalnoi i teoreticheskoi Fiziki] 7. 506—18. April 1937. — C. 1937. II. 4289.) KLEV.

A. Slutzkin, *Die Temperaturen von Elektronen im Magnetfeld*. Es wird die Elektronentemp. in einer Gasentladung (Hg) aus Messungen mit einer scheibenförmigen Sonde bestimmt, wobei die Gasentladung durch ein Magnetfeld gebündelt u. dieses Bündel auf die Mitte der SONDENSCHIBE gerichtet wird. Die gefundenen Charakteristiken $\ln(i_s) = f(V_s)$ bestehen aus zwei Geraden, die unter einem Knick zusammenstoßen; sie werden durch das Vorhandensein von zwei Gruppen von Elektronen im Plasma mit verschiedenen Temp. gedeutet. Die Abhängigkeit dieser beiden Gruppen von der Größe der Anodenspannung wird angegeben u. diskutiert. In der zum Magnetfeld senkrechten Richtung wird ein schneller Abfall der Elektronentemp. mit wachsender Entfernung vom zentralen Teil der Entladung beobachtet; der Temp.-Gradient in dieser Richtung wird angenähert berechnet. (Physik. Z. Sowjetunion 12. 215—32. J. techn. Physik [russ.: Shurnal technicheskoi Fiziki] 7. 1862—70. 1937. Charkow, Ukrain, Phys.-techn. Inst.) KOLLATH.

R. Strigel, *Über die Aufbauzeit innerhalb des Entladeverzugs*. Zusammenfassender Bericht. (Electrotechn. Z. 59. 1—7. 6/1. 1938.) KOLLATH.

R. Strigel, *Über die Statistik des Entladeverzugs in Luft von Atmosphärendruck*. (Vgl. vorst. Ref.) Zusammenfassender Bericht über die Statistik des Entladeverzugs in Luft von Atmosphärendruck. Ausgehend von der Verteilungskurve des Entladeverzugs wird ihre Spannungsabhängigkeit u. ihre Abhängigkeit von der Ionisation behandelt. Es wird dann auf die Stoffabhängigkeit der Streuung und auf Alterungserscheinungen des Elektrodenmetalls eingegangen. Diese Einflüsse erstrecken sich nicht nur auf die Elektrodenanordnungen des gleichförmigen, sondern auch des ungleichförmigen Feldes. (Electrotechn. Z. 59. 33—37. u. 60—62. 20/1. 1938.) KOLLATH.

A. Gemant, *Der Druck infolge Koronaentladung in einem geschlossenen Gefäß*. Verss. über den Druckanstieg in einem geschlossenen Gefäß infolge einer Koronaentladung unter weitgehender Variation der Wärmeleitungsbedingungen zeigen, daß dieser Druckanstieg therm. bedingt ist. Rechner. wird dann gezeigt, daß die Vermehrung der Anzahl von kinet. Elementen („Ionisationstheorie“, vgl. KUNZ, Physic. Rev. 8 [1916]. 28) um viele Zehnerpotenzen zu klein ist, um den Druckanstieg zu erklären. Die schon früher von TYNDALL diskutierte Möglichkeit, daß der Druckanstieg mit sich bildenden Raumladungen im Zusammenhang steht, ist in den vorliegenden Verss. des Vf. schon rein experimentell ausgeschlossen. (J. Franklin Inst. 224. 603—13. Nov. 1937.) KOLLATH.

Fred L. Mohler, *Wiedervereinigung nach Löschung einer Entladung in Quecksilberdampf*. Eine Hg-Bogenentladung in einer Röhre von 500 cm wird durch Kurzschließen gelöscht u. Sondenmessungen bestimmte Zeit nach der Löschung durchgeführt (Entladestromstärken 4—6 Amp.). Aus der gemessenen Zahl der Ionen/cm u. dem ebenfalls gemessenen Ionenstrom zur Gefäßwand ergibt sich die Anzahl von Ionen, die sich im Raum wiedervereinen haben u. damit der Wiedervereinigungskoeff. zu $2,3 \times 10^{-10}$. Die Elektronentemp. nimmt mit der Zeit von 3000° K bei 10^{-3} sec auf 1600° K bei 6×10^{-3} sec ab. Theoret. Überlegungen zeigen, daß es sich bei der Wiedervereinigung wahrscheinlich nicht um eine spontane Wiedervereinigung zwischen zwei Teilchen

handelt. (J. Res. nat. Bur. Standards 19. 559—66. Nov. 1937. Washington, Bur. of Stand.)

KOLLATH.

E. Olsson, *Der Übergang von Feldanregung zu thermischer Emission im Lichtbogen*. (Vgl. C. 1937. I. 4065.) In dem Druckgebiet, in welchem der Übergang von überwiegender Feldanregung zu überwiegend therm. Anregung der AlH-Banden-spektren stattfindet (Auftreten der prädissoziierten Niveaus im Spektr.), zeigen sich Linien mit anomaler Intensität: sie sind in einem gewissen Druckbereich zu stark, um sich den nur therm. angeregten Linien anzugliedern, aber viel zu schwach, um mit den feldangeregten Linien verglichen zu werden. Vf. erklärt dieses Verh., ausgehend von dem Zusammenhang zwischen der beobachteten Linienverbreiterung u. der Stabilität des Mol. (ERIKSSON u. HULTHÉN, Z. Physik 34 [1925]. 775), indem er den „Prädissoziationsabfallsfaktor“ (LANZOS, C. 1931. I. 3537) durch eine Größe erweitert, die der relativen Zahl von Moll. entspricht, deren Strahlung durch einen von der Stoßzahl abhängigen Vorgang (Stöße 2. Art) gegeben ist. (Ark. Mat. Astron. Fysik. Ser. B 26. Nr. 4. 4 Seiten. 1937. Stockholm, Univ., Phys. Inst.)

KOLLATH.

Edward Coomes, *Sekundäremission von reinem Wolfram*. (Physic. Rev. [2] 51. 1008. 1/6. 1937. — C. 1937. II. 735.)

KLEVER.

J. Bardeen, *Leitfähigkeit einwertiger Metalle*. Die Leitfähigkeit der einwertigen Metalle nach der BLOCHSchen Theorie wird berechnet unter der Annahme, daß die Wellenfunktionen der Elektronen nahezu die gleichen sind wie die der freien Elektronen im größeren Teil des Volumens. Das Störungspotential, welches sich aus den elast. DEBYE-Wellen ergibt, welche die Übergänge zwischen den Elektronenzuständen hervor-rufen, ist die Summe zweier Terme, die sich gegenseitig zu kompensieren suchen: Die Änderung im Gesamtpotential der Ionen u. die Potentialänderung des self-consistent-Feldes der Valenzelektronen. Elektronenstreuungen unter Winkeln, die größer sind als $2 \sin^{-1} 2^{-1/2}$, stammen von den PEIERLSSchen Umklappprozessen. Die Wahrscheinlichkeit dieser Übergänge geht in die Wahrscheinlichkeit der Übergänge des gewöhnlichen Types über, so daß also die Wahrscheinlichkeit eine stetige Funktion des Ablenkungswinkels ist u. über alle Winkel Übergänge möglich sind. Ein Vgl. mit dem Experiment erfolgt über den Quotienten aus der BETHESchen Wechselwirkungskonstante u. der FERMISchen Energie. (Physic. Rev. [2] 52. 246—247. 1/8. 1937. Harvard Univ.)

ETZRODT.

J. Bardeen, *Leitfähigkeit einwertiger Metalle*. Ausführliche Wiedergabe der vorst. referierten Arbeit. (Physic. Rev. [2] 52. 688—97. 1/10. 1937. Cambridge, Mass., Harvard Univ.)

ETZRODT.

Paul Gombás, *Zur Bestimmung der Verteilung der Metallelektronen in Alkali-metallen*. (Vgl. C. 1937. I. 4199 u. früher.) Es wird im Anschluß an eine vom Vf. zur Berechnung der Bindung der einfacheren Metalle ausgearbeitete Meth. mit Hilfe des RITZSchen Approximationsverf. ein Verf. zur näherungsweise Berechnung der Eigenfunktion der Valenzelektronen in Alkalimetallen ausgearbeitet u. auf das metall. Kalium angewendet. Es ergibt sich, daß außerhalb des Ions, also im größten Teil der Elementarzelle, die Eigenfunktion angenähert konstant ist. (Z. Physik 108. 509 bis 522. 12/3. 1938. Budapest, Univ., Inst. f. theoret. Physik.)

KOLLATH.

G. Borelius, *Widerstand von Legierungen mit ungeordneter und geordneter Atom-Verteilung*. Vf. betrachtet die Abhängigkeit des elektr. Widerstandes von Legierungen vom physikal. Standpunkt aus. Die Unters. erstreckt sich auf homogene Legierungen, solche mit Überstrukturen u. Krystallisationsvorgänge. Bei Zusatz von 1 Atom-% eines Fremdmetalles zu einwertigen Metallen (Cu, Ag, Au) zeigt sich eine lineare Abhängigkeit zwischen dem Widerstand der Legierung u. der Entfernung des Zusatz-elementes, jeweils betrachtet in einer Horizontalen des period. Systems. Bei Zusatz von Metallen der 7. u. 8. Gruppe ist diese Linearbeziehung jedoch nicht vorhanden, vielmehr scheint der Widerstand in Verb. mit Änderungen der magnet. Eigg. zu stehen. Beim Auftreten von Minima in den Konz.-Widerstandsdiagrammen zeigen die entsprechenden Legierungen bes. Röntgenlinien, was durch eine bes. geordnete Besetzung der Gitterpunkte erklärt wird. Der Übergang einer Legierung vom geordneten zum ungeordneten Zustand ist durch eine Unstetigkeit in der Widerstand-Temp.-Kurve angedeutet. Der Übergang erstreckt sich meist über ein Temp.-Intervall u. vollzieht sich in Zwischenstufen, die sich durch den Widerstand u. die spezif. Wärme unterscheiden. Bei genügend langsamer Temp.-Änderung lassen sich bei den Umwandlungen Hystereserscheinungen feststellen. Durch Kaltbearbeitung können die gebildeten

Überstrukturen wieder zerstört werden. (Proc. phys. Soc. 49. Nr. 274. 77—95. 31/8. 1937.)

VOIGT.

H. T. Faus, *Charakteristische Widerstandseigenschaften von Tellur und Silber-Tellur-Legierungen*. Vf. untersucht den Widerstand in Abhängigkeit von der Temp. von Te u. Te-Ag-Legierungen, bes. im Hinblick auf ihre Verwendbarkeit als Kompensationswiderstände für Millivoltmeter. — Zur Erlangung einer linearen Temp.-Widerstandskurve müssen Metall oder Legierungen an Luft geschmolzen werden, so daß Lsgg. von Oxyd im Metall entstehen. Unter Leuchtgas erschmolzene Te-Ag-Legierungen zeigen unterhalb -15° keine lineare Zunahme des Widerstandes mit abnehmender Temperatur. Abgeschreckte Legierungen (15% Ag) zeigen zwischen -50° u. $+50^{\circ}$ fast konstanten Widerstand, während mit zunehmender Temperungsdauer ein starker negativer Temp.-Koeff. des Widerstandes auftritt. Gleichzeitig nimmt der Gesamtwiderstand zu. — Polykryst. Stäbe aus 15%ig. Legierung werden bei Durchgang von Gleichstrom rasch brüchig u. damit unbrauchbar. Stäbe der gleichen Legierung aus Einkrystallen zeigen bei Durchgang von Gleichstrom ein langsames Abnehmen des Widerstandes bis maximal 20% (innerhalb 1—7 Monaten). Hierbei werden die Stäbe dicht an der Kathode etwas dicker u. brüchig. Dieser Effekt beruht auf Elektrolyse, d. h. auf Wanderung von Ag⁺-Ionen zur Kathode. Bei sehr geringem Spannungsabfall längs des Stabes findet die Elektrolyse nicht statt. Wird der Einkrystallstab mit Wechselstrom beschickt, so nimmt infolge der JOULESchen Wärme (Temperung) der Widerstand langsam zu. Hierbei wurde kein Brüchigwerden des Stabes beobachtet. Einkrystallstäbe aus nicht legiertem Tellur werden durch Gleichstrom nicht angegriffen. — Am zweckdienlichsten wurden Ag-Te-Legierungen mit 15% Ag befunden, die 15 Stdn. bei 115° getempert waren. Für Temp. nicht unter -10° ist dagegen reines Te noch besser, da es nicht der Elektrolyse ausgesetzt ist u. sein Temp.-Koeff. noch besser konstant bleibt als der der Legierung. (Electr. Engng. 56. 1128—33. Sept. 1937. Lynn, Mass., General Electric Comp.) MECKB.

* **N. Thompson**, *Galvanomagnetische Effekte in Wismutlegierungen*. Es wird der Einfl. geringer Beimengen von Se u. Pb auf die Änderung des elektr. Widerstandes in einem Magnetfeld u. auf den HALL-Effekt von Bi untersucht. Die Ergebnisse werden mit theoret. Formeln von JONES (C. 1936. II. 2104) verglichen. Für die Änderung des Widerstandes ρ im Magnetfeld H wird gezeigt, daß die theoret. Beziehung: $(\Delta \rho/\rho) = B^2 H^2 / (1 + z^2 C H^2)$ ($z = \text{Atom-}\% \text{ Verunreinigungen}$, B u. C temperaturabhängige Konstanten) nur für geringe z -u. große H -u. C -Werte (d. h. für tiefe Temp.) gilt. Die Abweichungen von der theoret. Beziehung liegen in einer Richtung u. sind bei Pb- u. Se-Zusätzen qualitativ gleich. Außerdem war auch keine Verschiedenheit in verschied. Krystallrichtungen merkbar. Eine Erklärung der Abweichungen von der JONESschen Theorie wird auf Grund der Annahme, daß die Verunreinigungen inhomogen in den Bi-Krystallen verteilt sind, gegeben. Die auf dieser Grundlage neu errechneten Formeln stimmen ausgezeichnet mit der Erfahrung überein. Für den HALL-Koeff. wurden ähnliche Ergebnisse wie für den magnet. Widerstandseffekt gefunden. Wieder gilt die JONESsche Beziehung nur bei den angegebenen Beschränkungen. Im Grenzwert bei hohen magnet. Feldern wurden die HALL-Koeff. unabhängig vom Magnetfeld u. von der Temp. gefunden. Aus den Ergebnissen der Arbeit werden die galvanomagnet. Konstanten von reinem Bi extrapoliert. Sie wurden ferner in Abhängigkeit von der Temp. u. vom %-Geh. an Pb u. Se (bis 1% Verunreinigung) bestimmt. (Proc. Roy. Soc. [London]. Ser. A 164. 24—27. 7/1. 1938. Bristol, Univ., H. H. WILLS Physic Labor.)

FAHLENBRACH.

O. Scarpa, *Über einige neue Messungen des Voltaeffektes und über den Voltaeffekt in Legierungen*. Vf. bespricht die Verss. von KRÜGER u. SCHULZ (C. 1936. II. 1858) u. weist auf die Wichtigkeit der Befunde obiger Autoren für die Elektrochemie u. Physik hin. (Ric. sci. Progr. tecn. Econ. naz. [2] 9. I. 10—13. Jan. 1938. Mailand, Polytechnikum.)

ERICH HOFFMANN.

Jörn Lange und **E. Herre**, *Van der Waalssche Kräfte in Elektrolyten*. Vff. ermitteln die VAN DER WAALSSchen Anziehungskräfte in Elektrolyten zwischen gleich u. entgegengesetzt geladenen Ionen nebeneinander. Dazu werden Präzisionsmessungen des F u. der Leitfähigkeit an wss. Lsg. von KJO_3 , $KClO_3$, HJO_3 , *Pikrinsäure*, *Na-Pikrat*, *Na-Dinitrophenolat*, *KF*, $KClO_4$ u. *Methylenblau* (von einigen Tausendstel bis zu einigen Hundertstel Normalität) ausgeführt. Die angewendeten Elektrolyte enthalten jeweils neben einem edelgasähnlichen Ion ein anderes, das groß u. stark polarisier-

*) Magnet. Unterss. an organ. Verbb. s. S. 4442.

bar ist u. daher starke VAN DER WAALSSche Attraktionskräfte ausübt. Als Maß für die Anziehungskräfte werden die Assoziationsgrade γ u. δ eingeführt, die sich auf die Bldg. von Ionenpaaren aus entgegengesetzt geladenen Ionen bzw. auf die Bldg. von Mehrfachionen aus gleichgeladenen Ionen beziehen. Die Assoziationsgrade werden mit einem absol. Fehler von $\pm 0,3\%$ angegeben, unabhängig davon, ob die VAN DER WAALSSchen Kräfte zu einer regelrechten Assoziation im klass. Sinne Veranlassung geben oder nicht. Einige der Vers.-Ergebnisse deuten, im Einklang mit opt. Erfahrungen, darauf hin, daß eine reguläre Assoziation gleichgeladener Ionen zu Mehrfachionen stattfindet. Dieser Vorgang ist bei großen organ. Ionen, wie Pikrat, Methylenblau u. a. schon in 0,01-n. Lsg. so groß, daß er das Gesamtbild beherrscht. Bei mittleren anorgan. Ionen ist er immerhin etwa halb so stark wie z. B. die Bldg. von Neutralmoll. bei der HJO_3 . Die Alkalihalogenide zeigen überhaupt keine merkliche Assoziation (Berechnungen für LiCl , LiJ , KF , KCl , KJ , CsCl , CsJ); nur beim CsCl deutet der δ -Wert mit $0,7\%$ auf schwache Kationenassoziation. Die Ionen der Halogensäuren weisen δ -Werte von $1-2\%$ auf; es findet hier also deutliche Anionenassoziation statt. Diese Verbb. sind untereinander sehr ähnlich; zwischen Chlorat u. Perchlorat ist kaum ein Unterschied bemerkbar; das Jodat ist jedoch etwas stärker assoziiert als das Chlorat ($1,7$ bzw. $1,2\%$). Bei den organ. Ionen ist die Assoziation um rund eine Größenordnung stärker. Auffallend ist der Einfl. des Eintritts einer 3. Nitrogruppe: das Pikrat assoziiert um mehr als 20% stärker als das Dinitrophenolat ($\delta = 5,7$ bzw. $7,2\%$). Beim Methylenblau mit seinem Thiazolringsyst. steigt δ auf $40,1\%$. In diese letzte Gruppe stark assoziierter Ionen fallen solche, die über den ganzen Komplex verteilte p-Elektronenzustände besitzen, u. die hohen VAN DER WAALSSchen Koeff. lassen auf bes. große Polarisierbarkeit dieser Zustände schließen. Die γ -Werte sind bei den beiden untersuchten Phenolaten prakt. gleich Null; es handelt sich also um „starke Elektrolyte“. Beim KClO_3 u. KJO_3 ist eine Ionenpaarassoziation gerade noch nachweisbar; deutlicher ist sie beim KClO_4 ($\gamma = 0,9$). Bei HJO_3 u. Pikrinsäure stehen die γ -Werte ($3,3$ bzw. $1,7\%$) in guter Übereinstimmung mit den bekannten Dissoziationskonstanten. (Z. physik. Chem. Abt. A 181. 329—54. Febr. 1938. Jena, Univ.) H. ERBE.

* L. Tronstad und K. Stokland, *Elektrische Leitfähigkeiten und Ionenbeweglichkeiten in schwerem Wasser*. Die Äquivalentleitfähigkeiten von Lsgg. von KCl , NaCl , DCl u. DNO_3 in D_2O werden bei Konz. von $0,018-0,15$ -n. u. bei 18° gemessen. Das Verhältnis $\Delta_{\text{H}_2\text{O}}/\Delta_{\text{D}_2\text{O}}$ ergibt sich bei KCl zu $1,222_5$, bei NaCl zu $1,228$, bei DCl in D_2O verglichen mit HCl in H_2O zu $1,389_5$, bei DNO_3 verglichen mit HNO_3 zu $1,388_5$. Die früheren Messungen von LEWIS u. DOODY (C. 1933. II. 2785) an KCl u. DCl weichen etwas von den angegebenen Werten ab. Für die beiden Salze ist das Verhältnis, wie es durch die WALDENSche Regel gefordert wird, in guter Übereinstimmung mit dem Verhältnis der Viscositäten $\eta_{\text{D}_2\text{O}}/\eta_{\text{H}_2\text{O}}$, das von LEWIS u. MACDONALD (C. 1934. I. 811) bei 18° zu $1,256$ bestimmt wurde. Für die Ionenbeweglichkeiten in D_2O bei 18° ergeben sich folgende Werte: K^+ 52,5; Na^+ 34,9; D^+ 220,4; Cl^- 53,4; NO_3^- 51,0. — Die DD. der verwendeten Elektrolytlsgg. in schwerem W. werden angegeben. (Kong. Norske Vidensk. Selsk. Forhandl. 10. Nr. 38. 141—44. 1938.) REITZ.

S. Kilpi und A. Meretoja, *Die Elektrolytwirkung bei Essigsäure*. II. Die Ionenaktivitätskoeffizienten in wässrigen Alkali- und Ammoniumchloridlösungen. (I. vgl. C. 1937. II. 4019.) Aus den gemessenen Wasserstoffpotentialen u. den mit Hilfe der früher bestimmten Konz.-Konstanten berechneten Ionenkonz. ermitteln Vff. die Ionenaktivitätskoeff. der Essigsäure in LiCl , NaCl , KCl u. NH_4Cl -Lsgg. bei 18 u. 25° . Die Berechnung geschieht mittels Interpolationsgleichungen, die aus der DEBYE-HÜCKELschen Theorie abgeleitet werden. Die an KCl u. CH_3COOH $0,1$ -n. Lsg. ist als Bezugslsg. für pH -Messungen geeignet. Das Wasserstoffpotential dieser Lsg. ist gut reproduzierbar u. leicht zu messen, u. sowohl das pH als auch die H^+ -Aktivität sind exakt zu bestimmen. (Z. physik. Chem. Abt. A 180. 264—80. Okt. 1937. Helsinki, Univ.) H. ERBE.

A. M. Ruban, *Elektrochemische Untersuchung des ternären Systems: AlCl_3 - NaCl - $\text{C}_6\text{H}_5\text{NO}_2$* . Das untersuchte Syst. weist eine hohe elektr. Leitfähigkeit auf. So erreicht eine Lsg., die $0,14$ Mol AlCl_3 u. $0,14$ Mol NaCl auf 1 Mol Nitrobenzol enthält, eine spezif. Leitfähigkeit von $8 \cdot 10^{-3}$ reziproke Ohm. Mit Erhöhung des AlCl_3 -Geh. in der Lsg. wird ein Maximum überschritten, während mit Erhöhung des NaCl -Geh. die Leitfähigkeit linear ansteigt. Das AlCl_3 löst sich im Nitrobenzol bei 18° in einer Menge von

*) Elektrochem. Unters. an organ. Verbb. s. S. 4442—4443.

0,4 Mol auf 1 Mol Nitrobenzol, während das NaCl sich nur in Ggw. von AlCl₃, wahrscheinlich in Form eines Komplexes NaAlCl₄, in Nitrobenzol auflöst. Bei der Elektrolyse des Syst. scheidet sich an der Kathode metall. Na ab, das Zers.-Potential beträgt dabei 4,5 Volt. Zum Schluß wird eine Deutung der Eigg. der Al-Halogenide (Assoziation, Katalyse usw.) vom Standpunkt der elektr. Symmetrie der Mol.-Bildungen gegeben. (Chem. J. Ser. A. J. allg. Chem. [russ.: Chimitscheski Shurnal. Sser. A. Shurnal obschtschei Chimii] 7 (69). 1419—26. Mai 1937.) KLEVER.

E. Abel und O. Redlich, *Über das „Normalpotential“ des Deuteriums*. Es wird erörtert, daß im Falle des schweren Wasserstoffs der Begriff des Normalpotentials in verschiedenartiger Definition verwendet wurde. Nach herkömmlicher Festlegung wäre das Normalpotential durch die EK. eines galvan. Elementes bestimmt, in dem die Rk. $\frac{1}{2} D_2$ (1 at) + H₃O⁺ = $\frac{1}{2} H_2$ (1 at) + H₂DO⁺ in dem Lösungsm. H₂O, d. h. prakt. in sehr verd. schwerem W., abläuft. Aus bekannten Gleichgewichtskonstanten errechnet sich das so definierte Normalpotential des Deuterium zu +44 mV; Deuterium ist danach unedler als Wasserstoff. (Z. Elektrochem. angew. physik. Chem. 44. 204—05. März 1938.) REITZ.

W. B. Pietenpol und T. Edwin Devaney, *Anodische Eigenschaften der Aluminiumzelle*. Vff. berichten über weitere Verss., die die früher aufgestellte Theorie zum Gegenstand haben, daß in der Aluminiumzelle der akt. Film aus koll. Aluminiumhydroxyd besteht, das bevorzugt die Anionen zurückhält, dagegen die Kationen durchläßt. Nach der Theorie von GÜNTHERSCHULZE müßte die Kapazität mit abnehmender Spannung abnehmen u. mit abnehmender Temp. zunehmen. Die Verss. zeigen dagegen, daß die Kapazität bei abnehmender Spannung beinahe konstant bleibt u. langsam mit fallender Temp. sinkt. Bei Verwendung von Ammoniumhydroxyd als Elektrolyt bildet sich Aluminiumhydroxyd u. auf dieses ist der hohe Widerstand zurückzuführen. Wird bei Verwendung von Oxalsäure als Elektrolyt die Anode einige Zeit der Luft ausgesetzt, so bleibt der Strom nach Rückversetzen der Anode in die Lsg. einige Zeit unter seinem früheren Wert. Alle Ergebnisse stehen im Einklang mit der vom Vff. angenommenen langsamen Hydrolyse von Aluminiumoxyd zum Hydroxyd. (Bull. Amer. physik. Soc. 12. Nr. 7. 9; Physic. Rev. [2] 53. 325. 1938. Colorado, Univ.) STÜBER.

L. Kandler, C. A. Knorr und C. Schwitzer, *Über die maßgebenden Vorgänge bei der elektrolytischen Wasserstoffabscheidung an aktiven Palladium- und Platinelektroden*. (Vgl. C. 1936. II. 3988.) An mit H₂ gespülten, aktivierten Pt- u. Pd-Kathoden werden Stromspannungskurven aufgenommen, welche in sauren, wie in alkal. Elektrolytllsgg. u. sowohl an glatten, als auch an platinieren bzw. palladinierten Elektroden nahezu den gleichen Verlauf aufweisen. Der maßgebende Vorgang ist dabei die Diffusion des H₂ in der Lösung. Die Meßwerte lassen sich durch die auf neuem Wege abgeleitete Gleichung $-E = b \cdot \log [(A \cdot F + J)/A \cdot F]$ darstellen, in der E die Spannung, J die Stromdichte, $A \cdot F$ die in der Sek. zur Elektrode zurückdiffundierende H₂-Menge u. b den konstanten Neigungsfaktor bedeutet; der berechnete b -Wert stimmt sehr gut mit dem theoret. (29 ± 1 mV) überein. — Wird die Kathode mit N₂ gespült, so werden wesentlich positivere Meßwerte erhalten, welche die Annahme bestätigen, daß die Umbiegung der im H₂-Strom bei Auftragung von E gegen $-\log J$ erhaltenen Kurven durch Rückdiffusion des H₂ hervorgerufen wird. Die N₂-Kurven sind Geraden, die der obigen Gleichung Rechnung tragen, wenn in deren Zähler $A \cdot F = 0$ gesetzt wird; b ist auch hier gleich 29 ± 1 mV. Die H₂- u. N₂-Kurven lassen sich mit Hilfe des übereinstimmend aus ihnen zu ermittelnden $A \cdot F$ -Wertes quantitativ ineinander überführen. Die gleiche Größenordnung des $A \cdot F$ -Wertes wird auch durch Best. der Beladungsgeschwindigkeit am ungesätt. Pd-Draht u. ferner aus der Diffusionsgleichung berechnet. — Ohne Gaseinleitung u. ohne Rühren werden relativ wesentlich niedrigere Potentialwerte erhalten; bei halblogarithm. Auftragung in einem gewissen J -Bereich entstehen wieder Geraden, deren b -Faktor etwas < 29 mV ist. In diesen Fällen ist die Diffusionsstrecke wesentlich größer als in den vorhergehenden. In die Gleichung ist vor J noch ein Faktor einzuführen, der > 1 ist u. der von der Stromstärke etwas abhängig ist. — Da bei hinreichender Aktivität der Elektroden die Diffusion des H₂ auch in stark alkal. Elektrolytllsg. langsamster Vorgang ist, wird angenommen, daß der elektrolyt. entwickelte H₂ nicht nur durch Entladung von H⁺, sondern auch unter Mitwrkg. des Elektrodenmaterials durch Abspaltung von H-Atomen oder Protonen aus H₂O-Moll. (W.-Dehydrierung) entsteht. (Z. physik. Chem. Abt. A 180. 281—304. Okt. 1937. München, Techn. Hochschule.) H. ERBE.

St. v. Náráy-Szabó, *Beiträge zum Mechanismus der Wasserstoffüberspannung*. (Vgl. C. 1938. I. 547.) Die Überspannung des Wasserstoffs an Kathoden aus *Pt*, *Ag*, *Cu* u. *Hg* wird in 2-n. HCl u. 2-n. H₂SO₄ gemessen. Nach Sättigung der Kathodenoberfläche mit H₂ werden reproduzierbare Ergebnisse erhalten, die der TAFELschen Gleichung gehorchen. Am *Pt* ist die Abhängigkeit der Überspannung vom Sättigungsgrad bes. auffallend. Zur Deutung der Erscheinungen der Wasserstoffüberspannung genügt die Annahme zweier Mechanismen, u. zwar eines Entladungsmechanismus an mit H₂ gesätt. u. eines Adsorptionsmechanismus an mit H₂ nicht gesätt. „akt.“ Kathodenoberflächen. Die schwer reproduzierbaren Übergangsformen entsprechen einer partiellen Sättigung. — Die Verss. wurden unter Mitarbeit von **J. Boros** ausgeführt. (Z. physik. Chem. Abt. A 181. 367—74. Febr. 1938.) H. ERBE.

Karl Schwarz, *Zur Theorie der Elektrolysenerscheinungen in festen Metallen*. (Vgl. C. 1937. II. 1150.) Wie in fl., tritt auch in festen Legierungen bei Durchgang von Gleichstrom eine Verschiebung der Bestandteile auf, für die eine allg. anerkannte Theorie noch nicht besteht. Die vom Vf. früher für die fl. Legierungen aufgestellte Theorie wird auf die festen Legierungen angewendet, wobei als auf die Ionen einwirkende Kräfte angenommen werden: 1. die elektrostat. Kraft = Ladung mal Feldstärke u. 2. der elektrohydrostat. Auftrieb. Dann wird für die Überführungszahl folgende Formel abgeleitet

$$\frac{n}{x_2} = \frac{96500 \cdot N \cdot D_2 \cdot d_1 \cdot e}{300 \cdot R \cdot T \cdot A_1 \cdot x} \left[\frac{z_2}{v_2} - \frac{z_1}{v_1} \right] \cdot v_2$$

Darin bedeutet n = die Überführungszahl, x = den Molenbruch, N = die LOSCHMIDT-sche Zahl, D = Diffusionskonstante, d = Dichte, e = elektr. Elementarladung, A = Atomgewicht, z = Wertigkeit, v = Atomvolumen. Ein Vgl. mit experimentellen Ergebnissen bei den Systemen Cu-Au, Pd-Au u. Fe-C ergibt Übereinstimmung der Wanderungsrichtung u. — innerhalb der Fehlergrenzen — der Überführungszahl. (Z. Elektrochem. angew. physik. Chem. 43. 585—87. Aug. 1937.) WAGNER.

S. Arzybyschew und **B. Wessker**, *Anodendendrite in Alkalihalogenidkristallen*. (Physik. J. Ser. A. J. exp. theoret. Physik [russ.: Fisitscheski Shurnal. Sser. A. Shurnal experimentalnoi i teoretitscheskoi Fiziki] 7. 897—902. Juli 1937. — C. 1937. II. 2318.) KLEVER.

S. A. Arzybyschew, *Über die Wanderung von Fremddionen in Alkalihalogenidkristallen*. (Physik. J. Ser. A. J. exp. theoret. Physik [russ.: Fisitscheski Shurnal. Sser. A. Shurnal experimentalnoi i teoretitscheskoi Fiziki] 7. 903—09. Juli 1937. — C. 1937. II. 2319.) KLEVER.

A₃. Thermodynamik. Thermochemie.

C. J. Gorter, *Zur Interpretierung des Senftleben-Effektes*. Der Stoßquerschnitt s eines zweiatomigen Mol. mit einem anderen Mol. ist, wie Vf. ausführt, von dem Winkel α zwischen seiner Rotationsachse u. seiner Flugrichtung abhängig u. zwar wahrscheinlich größer für $\alpha = 0^\circ$ als für $\alpha = 90^\circ$. Die mittlere freie Weglänge ist dann proportional dem Mittelwert $(1/\bar{s})$ von $1/s$. Würde sich nun zwischen je zwei Stößen α mehrfach ändern, so würde für alle Moll. s denselben Mittelwert \bar{s} annehmen; die freie Weglänge würde $1/\bar{s}$, also kleiner als vorher. Entsprechend würden sich die dazu proportionalen Werte der Viscosität u. Wärmeleitfähigkeit verkleinern. Daraus folgt, daß in einem paramagnet. zweiatomigen Gas in einem großen äußeren Magnetfeld diese beiden Größen kleiner als ohne Feld sein müßten, da die LARMOR-Präzession eine gewisse Mittelung über α bewirkt. Diese Vorstellungen scheinen eine Erklärung für den von SENFTLEBEN beobachteten Einfl. eines Magnetfeldes auf Viscosität (C. 1938. I. 276) u. Wärmeleitfähigkeit (C. 1938. I. 1936) von Sauerstoff u. Stickoxyd zu geben. (Naturwiss. 26. 140. 4/3. 1938. Groningen, RIJKS-Univ., Naturkundig Labor.) HENNEBERG.

Karl Fredenhagen, *Thermodynamische und kinetische Betrachtungen über das Zustandekommen der Dampfdruckerniedrigung von Lösungen*. Entgegnung auf die C. 1937. I. 3452 referierte gleichnamige Arbeit von HERZFELD. — Vermischt man 2 Stoffe so, daß das Vol. des Lösungsm. unverändert bleibt u. keine Energieänderungen erfolgen, so bleibt der Dampfdruck p des Lösungsm. unverändert. Erniedrigung von p tritt nur dann ein, wenn tatsächliche Veränderungen des Lösungsm. erfolgen: Änderung des Vol. oder der Verdampfungswärme oder Bldg. von Lsg.-Komplexen. Aus diesen Veränderungen läßt sich ohne jede Zusatzannahme die beobachtete Erniedrigung von p

erklären. — Die Dampfdruckerniedrigungen gehorchen dem **RAOULTSchen** Gesetz, wenn die Vorgänge bei der Lsg.-Bldg. den von **PLANCK** aufgestellten (I) oder den vom Vf. herrührenden Bedingungsgleichungen (II) folgen. Im Falle I ist Vol.-Vergrößerung eingetreten, im Falle II aber Verringerung der Lösungsmittelmoll. durch Eingehen einer chem. Rk.; Fall II gibt zudem eine Erklärung der Lsg.-Kräfte. Im allg. werden bei der Herst. von Lsgg. verschied. Veränderungen im Syst. nebeneinander eintreten, wodurch, abgesehen von der Möglichkeit der Kompensation der einzelnen Einflüsse, Abweichungen vom **RAOULTSchen** Gesetz hervorgerufen werden. Die Gleichungen des Vf. stehen zu den **PLANCKSchen** nicht in Widerspruch, sondern stellen vielmehr deren Erweiterung für die Fälle dar, die den Bedingungen I nicht genügen, wohl aber dem **RAOULTSchen** Gesetz folgen. (Physik. Z. **39**. 317—25. 1/4. 1938. Greifswald, Univ.)

H. ERBE.

Karl F. Herzfeld, *Zu Herrn Fredenhagens Erwidrerung auf meine Arbeit über Dampfdruckerniedrigung*. Stellungnahme zu der vorst. referierten Arbeit von **FREDENHAGEN**, der Vf. im wesentlichen zustimmt. Es wird darauf hingewiesen, daß die von **FREDENHAGEN** verwendeten Gleichungen (I) nur einen speziellen Fall der eigentlichen **PLANCKSchen** Gleichungen darstellen, ebenso wie auch **FREDENHAGENS** Gleichungen (II), die demnach zum **RAOULTSchen** Gesetz führen müssen. Es wird eine Ableitung der wahren **PLANCKSchen** Gleichungen aus dem **RAOULTSchen** Gesetz mitgeteilt. (Physik. Z. **39**. 325—26. 1/4. 1938. Washington, D. C., USA, Catholic Univ.)

Albert Zmaczynski und **Albert Bonhoure**, *Über die Siedetemperatur des Wassers als Funktion des Druckes*. An Stelle einer früheren Gleichung für die Siedetemp. des W. als Funktion des Druckes p (in mm Hg) (vgl. C. **1930**. I. 2370) wird die genauere Beziehung:

$$\Theta = 100 + 36,8863 \cdot 10^{-3} (p - 760) - 20,017 \cdot 10^{-6} (p - 760)^2 + 15,33 \cdot 10^{-9} (p - 760)^3$$

angegeben, in der Θ die Temp. in der n. Skala des H_2 -Thermometers bedeutet. Die damit berechneten Temp. weichen etwas von den mit der früheren Formel erhaltenen ab (+0,004 bis -0,002° bei $p = 675$ bzw. 825 mm Hg), auf jeden Fall stärker, als es den möglichen Vers.-Fehlern entsprechen würde. (C. R. hebdom. Séances Acad. Sci. **205**. 1222. 13/12. 1937.)

H. ERBE.

M. Lurie und **Michailoff**, *Die Verdunstung von Wasser aus offenen Oberflächen*. 1. Vff. weisen auf einige Fehler in ihrer C. **1937**. II. 3581 referierten Arbeit hin. 2. In einer Zuschrift weist **K. Schultze** (Berlin) darauf hin, daß die Übertragung der Formeln von **LURIE** u. **MICHAJLOFF** auf andere Kanalquerschnitte u. andere Strömungsturbulenzen auf Schwierigkeiten stößt u. regt an, die Luftgeschwindigkeit auf Grund der gefundenen Beziehung zwischen Verdunstungsgeschwindigkeit u. Luftgeschwindigkeit zu messen. 3. Stellungnahme von **Lurie** u. **Michailoff**. 4. Nochmalige Erwidrerung von **K. Schultze**. (Gesundheitsing. **60**. 202—04. 3/4. 1937.)

KLEVER.

V. Lelchuk (Leltschuk), *Der Strömungswiderstand von kompressiblem Gas in einem glatten, runden Rohr von konstantem Querschnitt*. Vf. führt Verss. über die Strömung von überhitztem Dampf mit großer Geschwindigkeit in einem glatten Rohr von rundem, konstantem Querschnitt ohne Wärmeabgabe an die Umgebung aus. Das Meßgebiet umfaßt die Werte von Re (**REYNOLDSche** Zahl) von 250000—800000. Die Geschwindigkeit wird zwischen 280 u. 600 m/Sek. variiert, wobei am Ende des Rohres Schallgeschwindigkeit erreicht wird. Die Unters. der Druckverteilungskurven längs des Rohres zeigt, daß die Länge der Anlaufstrecke 25—35 Durchmesser beträgt. Die Widerstandszahl λ hängt von dem Verhältnis der Strömungsgeschwindigkeit zur Schallgeschwindigkeit nicht ab, wohl aber von Re . (Techn. Physics USSR **4**. 592—621. 1937. Moskau, Labor. f. Techn. Physik.)

H. ERBE.

A₁. Grenzschichtforschung. Kolloidchemie.

* **Wilfried Heller** und **Germaie Quimfe**, *Über das isotherme und reversible Unbeweglichwerden von Teilchen in thixotropen Solen*. (Vgl. C. **1938**. I. 2513.) Kinet. Unterss. über die thixotrope Sol-Gelumwandlung beruhen im allg. auf Messungen der Verfestigungszeit. Vff. halten die Genauigkeit dieser Meth. für nicht ausreichend u. gehen von folgender Definition aus: Ein Sol liegt vor, wenn die Teilchen unbegrenzte **BROWNSche** Bewegung zeigen, ein Gel, wenn die Teilchen keine kinet. Energie besitzen. Es wird daher die Zeit gemessen, die nach der Verflüssigung bis zum Aufhören der **BROWNSchen** Bewegung verstreicht. Entweder durch ultramkr. Beobachtung oder nach

*) Unterss. an organ. Koll. s. S. 4437—4439.

folgendem Prinzip: Ein thixotropes Sol mit anisodimensionalen Teilchen wird in ein Magnetfeld gebracht u. die auftretende Doppelbrechung u. der Dichroismus in Abhängigkeit von der Zeit gemessen. Die Unterss. wurden an thixotropen Goethitsolen ausgeführt ($H > 10000$ Gauß). 30 Min. nach der Verflüssigung findet keine Orientierung der Teilchen mehr statt. Die Meth. ist auf Systeme mit anisodimensionalen Teilchen beschränkt. (C. R. hebdomadaire Séances Acad. Sci. **205**, 1152—54, 6/12. 1937.) HAUL.

Clifford Frondel, *Die Stabilität von kolloidalem Gold unter hydrothermalen Bedingungen*. Vf. untersucht die Stabilität von Goldsolen bei höheren Temp. mit u. ohne Zusatz von koll. Kieselsäure als Schutzkolloid. Es zeigt sich, daß die Stabilität von geschützten u. ungeschützten Goldsolen gegenüber Elektrolyten bei steigender Temp. zunimmt. Ungeschützte Sole koagulieren ohne Elektrolytzusatz zwischen 150° u. 250° , geschützte sind stabil bis 350° C. Die durch Kieselsäure geschützten Goldsole werden durch Elektrolyte höherer Konz. umgeladen. Die negativ geladenen Sole sind empfindlich gegen HCl u. unempfindlich gegen NaOH. Die positiv geladenen Sole zeigen das entgegengesetzte Verhalten. Diskussion der Vers.-Ergebnisse. (Econ. Geol. **33**, 1—20, Jan./Febr. 1938. Cambridge, Mass., Mineralogical Labor., Massachusetts Inst. of Technol.) WANNOW.

Naoyasu Sata und **Yosiaki Niwase**, *Über die Wirkung der Ultraschallwellen auf die Kolloidscheinungen*. IV. Mitt. *Die Peptisation von Quecksilbersulfid*. (III. vgl. C. 1938. I. 3174.) Vf. untersuchen die Peptisation von HgS-Ndd. durch Ultraschall. Vergleichende Unterss. zwischen Reinheit u. Peptisierbarkeit des Nd. ergaben, daß bei sehr weitgehend gereinigten Ndd. selbst durch Ultraschalleinw. keine Peptisation erreicht werden kann. Zur Erzielung eines beständigen koll. Syst. sind geringe Mengen eines Peptisators notwendig. (Kolloid-Z. **81**, 294—300, Dez. 1937. Osaka, Japan, Kaiserl. Univ. Osaka u. Siomi-Forsch.-Inst. f. Physik u. Chem.) WANNOW.

Naoyasu Sata, *Über das durch Zersetzen von Schwefelwasserstoffwasser hergestellte disperse System von Schwefel und dessen Reaktion mit dispersem Quecksilber*. Beim Zerschmelzen eines zu $\frac{1}{3}$ mit H_2S -W. gefüllten Reagensglases beobachtete Vf. eine Zers. des H_2S durch die W.-Dämpfe u. die Abscheidung von S in dispersem Zustande. Zur näheren Unters. des Vorganges wurde ein Quarzkolben zum Teil mit H_2S -W. gefüllt u. der enge Kolbenhals mit einem Brenner erhitzt. Die Fl. wird dann zunächst bläulich mit bläulich-weißer Opaleszenz u. später milchweiß mit rötlicher Durchsichtsfarbe. Die Bldg. von SO_4^{2-} konnte nicht nachgewiesen werden. Der Absetzvorgang wurde bei verschied. Behandlung der Fl. verfolgt, er ist, je nach dem angewandten Verf. zur Verbreitung des H_2S (Kochen, Bestrahlen mit Ultraschallwellen oder beides) verschieden. Bei der Ultraschallwellenbehandlung werden nur verhältnismäßig kleine Teilchen außerordentlich gleichmäßiger Dimensionen ausgeschieden, die sich leicht absetzen. Weiterhin wurde die Umsetzung des so ausgeschiedenen S mit Hg, das durch Schütteln oder durch Ultraschall dispergiert wurde, untersucht. Enthielt das Syst. H_2S , so entstand das gelb bis orange gefärbte Sulfid, war H_2S abwesend, so wurde das schwarze Sulfid gebildet. Die Wirkungen des Schüttelns u. des Ultraschalls sind qualitativ die gleichen, indessen konnten quantitative Unterschiede nachgewiesen werden. (Bull. chem. Soc. Japan **12**, 536—44, Dez. 1937. Osaka, Kaiserl. Univ., Chem. Inst.; SIOMI-Inst. f. physikal. u. chem. Forschungen. [Orig.: dtsh.]) WEIBKE.

Emil Epstein, *Elektrische Umladung der dispersen Phase organischer und anorganischer Dispersoide durch Radiumemanation*. (Vorl. Mitt.) Inhaltlich ident. mit der C. 1938. I. 279 referierten Arbeit. (Wien. klin. Wschr. **50**, 1673—74, 10/12. 1937.) KLEV.

M. Centnerszwer und **J. Borowicz**, *Studien zur Elektrolyse kolloider Silberlösungen*. (Vgl. C. 1937. II. 4005.) Am Beispiel von Ag-Solen führen Vf. Verss. aus zur Klärung des Ablaufes der Elektrolyse bei koll. Lösungen. Vor der Elektrolyse werden die Sole zur Entfernung fremder Elektrolyte dialysiert. Im Spaltultramikroskop von ZEISS wird eine Zählung der im Liter Sol vorhandenen Ag-Teilchen vorgenommen. Es werden nur die Teilchen von mehr als 6μ Durchmesser erfaßt. Aus dieser Zahl u. der Gewichtsmenge des koll. Ag im Liter Sol werden die M. eines Ag-Teilchens u. die Anzahl der Ag-Atome in einem Ag-Teilchen berechnet. Die Ag-Teilchen enthalten $48-170 \cdot 10^6$ Ag-Atome. Aus der elektr. Leitfähigkeit der Lsgg. wird die Zahl der auf einem koll. Ag-Teilchen sitzenden elektr. Elementarladungen berechnet. Sie ist kleiner als die Zahl der in einem Ag-Teilchen enthaltenen Ag-Atome. Das Verhältnis Ladungen/Atome bei einem Ag-Teilchen liegt zwischen 0,53 u. 0,97. Bei der Elektrolyse der Ag-Sole wandern — wie bekannt — die Ag-Teilchen zur Anode. An der Kathode wird gleichzeitig metall. Ag in Form von Dendriten abgeschieden. Als Hauptprozeß wird

bei der Elektrolyse der Ag-Sole die elektrolyt. Zers. des W. erkannt. Die Abscheidung von Ag-Dendriten an der Kathode läßt sich als eine Folge der Hemmung der Koll.-Teilchen in ihrer Bewegung zur Anode erklären. (Bull. int. Acad. polon. Sci. Lettres. Ser. A 1937. 530—45. Nov./Dez. Warschau, Pilsudski-Univ., Phys.-chem. Inst.) STÜB.

K. S. Gururaja Doss und Basur Sanjiva Rao, *Eine Theorie der Kontaktwinkel*. Vf. leitet aus Betrachtungen über die freie Energie in einer Grenzfläche für den Randwinkel einer Fl. auf einer festen Oberfläche die Beziehung ab: $\cos \Theta = 2\sigma - 1$, in der Θ den Randwinkel u. σ der Bruchteil der von der Fl. bedeckten Oberfläche bedeuten. Eine Diskussion dieser Theorie zeigt, daß nur bei solchen Fl., die mit der festen Oberfläche den Randwinkel 0 bilden, eine vollkommene Bedeckung der Oberfläche erfolgt, während in Fällen mit endlichem Randwinkel nur ein bestimmter Bruchteil mit der Fl. bedeckt sein kann. Z. B. bildet Hg auf einer Glas- oder Glimmeroberfläche keinen zusammenhängenden Film, sondern eine Mosaikstruktur von einzelnen kleinen Tröpfchen. (Proc. Indian Acad. Sci. Sect. A 7. 113—17. Febr. 1938. Bangalore, Univ. of Mysore, Central Coll. Departm. of Chemistry.) K. HOFFMANN.

Fritz Pavelka, *Über die Bedeutung der Grenzfläche als Reaktionspartner*. Vf. weist auf die Bedeutung der Grenzflächenwrkg. hin, die für eine große Anzahl von Rkk. eine große Rolle spielt u. deren Kenntnis u. Berücksichtigung vielfach erst eine volle Ausnutzung der Rkk. gestattet. Die Wrkg. der Grenzflächen besteht in vielen Fällen in der Adsorption eines die Rk. störenden oder verhindernden Katalysators durch die Hilfssubstanz. Beispiele hierfür sind die Hydrazinsynth. nach RASCHIG, bei der durch die Zugabe von Leim ein die Bldg. von N_2 auf Kosten der Hydrazinausbeute beschleunigender Katalysator entfernt wird, ein anderes die Schutzwrkg. von Koll. bei Korrosionen, die zum Teil in der Adsorption von Mikromengen edlerer Ionen besteht, wodurch die Bldg. von Lokalelementen gehemmt wird. Die Wrkg. der Grenzfläche kann sich auch in einer selektiven Adsorption einer Rk.-Stufe, die auf diese Weise stabilisiert wird, äußern. Dies wird am Beispiel der Mn-Rk. mit Benzidiacetat (FEIGL, Chemiker-Ztg. 44 [1920]. 869) erläutert. Es ist auch zu beachten, daß bei den Rkk. mit Koll. deren Koagulations- u. Peptisationszustand zeitabhängig sind u. damit auch ihre Rk.-Fähigkeit eine Funktion der Zeit ist, was an den Beispielen der Gallocyanin-Al- u. Gallocyanin- WO_3 -Rk. (PAVELKA u. HEISNAR, C. 1934. II. 1995) anschaulich gemacht wird. Daß häufig erst durch Adsorption der zuweilen für eine Rk. mit einem festen Körper notwendige hohe Dispersitätsgrad erreicht wird, beweist die Pb-Rk. mit Gallocyanin (PAVELKA, C. 1930. I. 1186). (Mikrochemie 23. 202—16. 1937. Wien, Chem. Labor. d. Radiowerkes E. SCHRACK, A. G.) WOECKEL.

A. Boutaric und G. Bellot, *Eine capillaranalytische Methode zur Messung der Adsorption oberflächenaktiver Substanzen an die Teilchen eines Hydrosols*. Vff. untersuchen die Adsorption von Saponin an die Teilchen koll.-disperser Lsgg. von As_2S_3 , Fe(III)-Hydroxyd u. Ton. Die beim Mischen von Saponin- u. Vers.-Lsg. auftretende Änderung der Oberflächenspannung — die durch Adsorption des Saponins an die Partikeln verursacht ist — wurde nach der Abreißmeth. von LECOMTE DE NOUY zeitlich verfolgt. Durch Vgl. der erhaltenen Kurven mit der einer reinen Saponinlsg. kann der adsorbierte Anteil berechnet werden nach $y = (s_0 - s)/c$. Darin ist y die Konz. des adsorbierten Saponins, s_0 dessen Anfangs- u. s dessen Endkonz., c endlich die Konz. des Arsensulfids. Der empir. gefundene Wert für y ist etwa = $7,1 s^{0,7}$. Der nicht adsorbierte Saponinrest wird größer bei Vergrößerung der Teilchen des Adsorbens, was durch Kochen am Rückflußkühler oder durch Koagulieren mit $AlCl_3$ erreicht wird. Letzterer Effekt ist jedoch geringer u. wächst ca. 14 Tage langsam. Ausfrieren wirkt schneller. In allen Fällen ist die Verkleinerung der adsorbierenden Oberfläche die Ursache für die Abnahme der Oberflächenspannung. Endlich wurden die Mindestmengen verschied. Koll. ermittelt, von denen 1 g Saponin adsorbiert wird. Es war dazu nötig von hochdisperssem As_2S_3 7 g, von grobdisperssem As_2S_3 9,7 g, von Eisenoxyd 13,2 g, von Tonerde 561 g, von Kaolin etwa 2000 g. Bei Verwendung von Serumeiweiß an Stelle von Saponin wurden im Verhältnis von 1:1,4 kleinere Werte gefunden. (Bull. Soc. chim. France [5] 4. 1899—1907. Nov. 1937. Dijon, Faculté des Sciences, Labor. Chimie physique.) KAUFFMANN.

B. Bruns, R. Burstein, N. Fedotow und M. Liwshitz, *Über die Wirkung des pH der Lösung auf die hydrolytische Adsorption*. An platinieren Adsorptionskohlen u. an Silicagel wird die pH-Abhängigkeit des als hydrolyt. Adsorption bezeichneten Austausches von Ionen der elektr. Doppelschicht auf der Oberfläche gegen gleichnamig geladene Ionen der Lsg. untersucht (vgl. FRUMKIN, C. 1930. I. 3775). Die Adsorption

von Na^+ -Ionen aus einer Na_2SO_4 -Lsg. an platinierter Kohle in H_2 -Atmosphäre zeigt bei konstanter Gesamtionenkonz. eine lineare Abhängigkeit vom pH . Bei $\text{pH} = 0,42$ wird die hydrolyt. Adsorption $= 0$, entsprechend der Nulladung der Kohle. Bei gleichzeitiger Ggw. oberflächenakt. Anionen (bei Cl^- u. bes. ausgeprägt bei J^-) ergibt sich unterhalb von $\text{pH} = 2,5$ eine Abweichung von der Linearität als Folge einer spezif. Adsorption der Anionen an der Kohle. — Die Adsorption von SO_4^{--} -Ionen an platinierter Kohle in O_2 -Atmosphäre zeigt nur zwischen $\text{pH} = 2,5$ u. 8,8 einen linearen Gang. Unterhalb von $\text{pH} = 2,5$ treten starke Abweichungen auf, die ebenfalls auf spezif. Adsorption der Anionen zurückgeführt werden. Oberhalb von $\text{pH} = 8,8$ verschwindet die hydrolyt. Adsorption. Es wird angenommen, daß in diesem Gebiet nicht mehr die Ionenbelegung für das Potential der Oberfläche verantwortlich ist. — An Kohle, die bei 400° mit O_2 vorbehandelt ist, kann aus einem scharfen Knick der Adsorptionskurve bei $\text{pH} = 8,5$ auf das Vorliegen zweier Arten von Oberflächenoxyden geschlossen werden. — An Silicagel wird Adsorption von Kationen nur oberhalb von $\text{pH} = 8$ beobachtet, welche stark mit dem pH zunimmt. — Die Rohrzuckerinversion wird an Silicageloberfläche im Gegensatz zu platinierter Kohle, an der von BRUNS u. WANJAN (C. 1931. I. 38) eine katalyt. Wrkg. beobachtet wurde, nicht merklich katalysiert. Dies erscheint verständlich, da bei Silicagel in der Nähe des Neutralpunktes die hydrolyt. Adsorption prakt. ausbleibt. (Acta physicochim. URSS 8. 47—62. 1938. Moskau, KARPOW-Institut f. physikal. Chemie, Labor. f. Oberflächenerscheinungen.) REITZ.

B. Anorganische Chemie.

L. Tronstad und **K. Stokland**, *Über Lösungen von Deuteriumchlorid und -nitrat in schwerem Wasser*. I. Bereitung der Säuren: D_2SO_4 aus $\text{SO}_3 + \text{D}_2\text{O}$; DCl aus $\text{D}_2\text{SO}_4 + \text{NaCl}$. DNO_3 aus $\text{NO}_2 + \text{D}_2\text{O}$ unter vollständiger Oxydation durch überschüssigen Sauerstoff. — D. u. Molvoll. der Säurelsgg. werden bei 20° u. für Konz. bis zu 23 g DCl bzw. 52,8 g DNO_3 in 100 g Lsg. angegeben. Das Partialmolvol. von DNO_3 in D_2O ist oberhalb eines Molenbruches von 0,1 deutlich größer als das von HNO_3 in H_2O . (Kong. Norske Vidensk. Selsk. Forhandl. 10. Nr. 35. 129—32. 1938.) REITZ.

L. Tronstad und **K. Stokland**, *Über Lösungen von Deuteriumchlorid und -nitrat in schwerem Wasser*. II. (I. vgl. vorst. Ref.) Die Brechungsindizes n_D^{20} für verschied. konz. Lsgg. von DCl u. DNO_3 in D_2O werden mit einer Genauigkeit von $1-2 \cdot 10^{-5}$ gemessen. Die daraus berechneten Molrefraktionen für DNO_3 u. DCl erweisen sich ident. mit den für HNO_3 u. HCl bei gleichen Konz. berechneten. (Kong. Norske Vidensk. Selsk. Forhandl. 10. Nr. 36. 133—36. 1938.) REITZ.

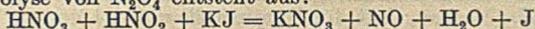
Ulrich Hofmann und **Ernst König**, *Untersuchungen über Graphitoxyd*. Vff. untersuchen das aus Graphit durch Oxydation mit KClO_3 in H_2SO_4 konz. + HNO_3 63%ig erhältliche Präparat. Der O_2 -Geh. des „Graphitoxyd“ entspricht keinem stöchiometr. Verhältnis (C: O zwischen 3,5 u. 2,5). Die pyknomet. unter Xylol bestimmte D. beträgt, je nach dem Ausgangsgraphit, zwischen 1,76 u. 1,86. Diese Werte stimmen mit den aus den Elementarkörpern berechneten überein. Aus den Röntgeninterferenzen geht hervor, daß die Sechsringebenen der C-Atome erhalten bleiben. Die eintretenden O-Atome sättigen die senkrecht zu den Schichtebenen liegenden vierten Valenzen größtenteils ab, so daß die Schichtebenen nur noch durch Intermol.-Kräfte zusammenhalten. Der Abstand der Ebenen vergrößert sich von 3,35 auf 6 Å. In alkal. Medium tritt eine Quellung des Krystalls ein, bei der W. zwischen den Schichtebenen aufgenommen wird. Das Quellungsvermögen bleibt auch bei weitgehendem O-Abbau bestehen bis zu einem C: O-Verhältnis von ~ 5 . — Das Graphitoxyd reagiert in wss. Lsg. als Säure. Pro 100 g Graphitoxyd werden je nach den Präpp. zwischen ~ 110 u. ~ 140 Milliäquivalente H-Ionen freigemacht (bei Kationenaustausch gegen Na-Acetat). Diese Mengen H⁺ sind weit größer als sie durch die COOH -Gruppen, die die Ränder der Schichtebenen besetzen können, geliefert werden könnten (< 1 Milliäquivalent H⁺/100 g). Vff. deuten die etwa 100-fach größeren gefundenen Werte durch Löcher in den Schichtebenen (bei der energ. Oxydation entstanden), an deren Rändern ebenfalls COOH -Gruppen sitzen können. — Auf Grund der Analysendaten, die einen durchaus variablen W.-Geh. der Verb. bestätigen, wird die Bezeichnung „Graphitoxyd“ der Bezeichnung „Graphitsäure“ vorgezogen. Die von H. THIELE vorgeschlagene Formel der „Graphitsäure“ wird diskutiert. — Die EK. eines Graphitoxyd-Zn-Elementes wird gemessen. Diese sinkt bei Stromentnahme rasch ab. Nach kurzer Erholung nimmt das Element jedoch wieder fast die Anfangsspannung an (1,2—1,4 V). Vff. deuten dies Verh. so,

daß nur die Potentiale der O-Prodd. an den zugänglichen Rändern der Schichtebenen gemessen werden, die zwischen den Ebenen befindlichen O-Atome jedoch nicht [anod. oberflächlich oxydierter Graphit ergibt ein wesentlich höheres Potential ($\sim 1,88$ V)]. Bei der Erholung des Elementes müssen dann die red. Randgruppen aus dem Inneren der Schichtebenen heraus wieder oxydiert werden. — Der Red.-Verlauf mit Hydrazin spricht für glatte Oxydation von $N_2H_4 \rightarrow N_2 + H_2O$. Der W.-Geh. der Red.-Prodd. ist ungewöhnlich hoch (bis 54%) u. wird bei 3-std. Trocknen bei 120° nicht abgegeben. Dies W. ist jedoch nicht chem. gebunden, da es sich z. B. durch mechan. Pressen entfernen läßt. Durch die Red. in alkal. Medium werden die Krystalllamellen weitgehend aufgeteilt. Nach Ansicht von Vff. wird in den Hohlräumen der verfilzten Lamellen das W. zurückgehalten. Bei Red. mit N_2H_4 , H_2SO_3 oder $FeCl_2$ in saurer Lsg. werden n. W.-Gehh. gefunden (bis 70%). Durch Pressen oder therm. Entwässerung wachsen die Lamellen in Richtung der c-Achse u. das Prod. nimmt wieder graphitähnliche Struktur an. (Z. anorg. allg. Chem. 234. 311—36. 20/12. 1937. Münster u. Rostock, Univv., Chem. Institute.)

MECKBACH.

Maurice Dodé, Beitrag zur Kenntnis der Einwirkung von Stickstoffoxyden auf Kaliumjodid. Die bisher wenig beschriebene Rk. zwischen N_2O_4 u. KJ, in Lsg. sowohl wie fest, wird vom Vf. ausführlich untersucht. Die Rk. in Lsg. läßt sich durch die Summengleichungen I u. II beschreiben:

I $N_2O_4 + 2 KJ = 2 KNO_2 + J_2$ II $2 N_2O_4 + 2 KJ = 2 KNO_3 + 2 NO + J_2$
wenn die geringe Menge N_2 , die jedoch 1% des gebildeten NO nie übersteigt, außer Acht gelassen wird. I gibt die Einw. von N_2O_4 direkt auf gelöstes KJ wieder, während II infolge der Hydrolyse von N_2O_4 entsteht aus:



Bei Abwesenheit von O_2 entspricht also einem N_2O_4 ein J_2 . KJO_3 wird bei der Rk. nicht gebildet. Die eigentliche Rk. ist jedoch wesentlich verwickelter, als den Gleichungen I u. II entsprechen würde, da auch bei genau gleichen Vers.-Bedingungen die gebildeten Nitrit- u. Nitratmengen bis zu 15% von einem Vers. zum anderen variieren. — Gleichung II wird bei zunehmender Verdünnung der Lsg. bevorzugt. Bei Konz. zwischen 35 u. 60% (gesätt.) hydrolysieren im allg. $\sim 14\%$ des N_2O_4 . — Die Einww. von NO_2 auf festes KJ verlaufen im wesentlichen ebenfalls nach Gleichungen I u. II. Die N_2 -Entw. ist jedoch größer als bei KJ in Lsg., u. kann oberhalb 300° bis zu 4% des NO betragen. Jodatbildg. konnte auch in diesem Falle nicht nachgewiesen werden. Gleichung II ist stark bevorzugt, so daß die zur Nitritbildg. verbrauchte NO_2 -Menge bei 20° 2% nicht überschreitet. Geht man statt von NO_2 von $NO + NO_2$ (N_2O_3) aus, so tritt keine vermehrte Nitritbildg. auf, selbst nicht bei NO-Enddrücken bis zu 2 at. Bei höheren Temp. wird mehr Nitrit gebildet (21% bei 200°). Nach dem Maximum bei 200° sinkt die Nitritbildg. wieder ab (15% bei 300°). Auch bei Ggw. von O_2 finden keine anderen Rkk. als I u. II statt, so daß auf ein angewandtes NO_2 ein J freigesetzt wird. — Um die Gleichgewichtsbedingungen zu bestimmen, untersucht Vf. die Rk.: $4 KNO_2 + J_2 \rightleftharpoons 2 KNO_3 + 2 NO + 2 KJ - 2,4$ Cal bei 300 u. 350°. Die N_2 -Bldg. ist von derselben Größenordnung wie bei den vorhergehenden Reaktionen. NO_2 wird nicht gebildet. Die Rk.-Geschwindigkeit nimmt rasch ab, so daß bei 350° das Gleichgewicht nach 1 Monat, bei 300° erst nach 2 Monaten erreicht ist (extrapoliert). (Ann. Chim. [11] 9. 88—138. Jan. 1938. Collège de France.)

MECKBACH.

G. Grube und W. Bräuning, Über die Entwässerung von Magnesiumchloridhexahydrat und Carnallit. Es wird die p - t -Kurve des $MgCl_2 \cdot 6H_2O$ aufgestellt. Der Dampfdruck wird zwischen 55 u. 115° von der Rk. $MgCl_2 \cdot 6H_2O \rightleftharpoons MgCl_2 \cdot 4H_2O + 2H_2O$ bestimmt (1. Stufe). Oberhalb 117° zerfällt das Hexachlorid in Tetrachlorid u. Lsg., deren Dampfdruck oberhalb 117° herrscht. Als Gleichungen für die weiteren 3 Stufen gelten $MgCl_2 \cdot 4H_2O \rightleftharpoons MgCl_2 \cdot 2H_2O + 2H_2O$, $MgCl_2 \cdot 2H_2O \rightleftharpoons MgCl_2 \cdot H_2O + H_2O$ u. $MgCl_2 \cdot H_2O \rightleftharpoons MgCl_2 + H_2O$. Auf der dritten u. vierten Stufe wird ferner HCl entwickelt unter Bldg. von Hydroxochlorid u. Oxyd, so daß man in HCl-freier Atmosphäre als Entwässerungsprod. immer ein Gemisch von $MgCl_2 + MgO$ [+ $Mg(OH)Cl$] erhält. Die angegebenen Stufen treten bei allen Drücken auf, ein Pentahydrat wurde nicht beobachtet. Die Entwässerungstemp. der ersten Stufe liegt höher als die druckentsprechende Gleichgewichtstemp. der p - t -Kurve, das heißt beim isobaren Abbau steigt die Temp. zunächst noch etwas an u. wird dann erst konstant. — Ferner wird die p - t -Kurve des Carnallits zwischen 20 u. 160° gemessen. Zwischen 60 u. 115° hat das Doppelsalz denselben Dampfdruck wie $MgCl_2 \cdot 6H_2O$, oberhalb 115° einen kleineren. Vff. nehmen an, daß Carnallit zwischen 120 u. 140° eine Umwandlung durchmacht,

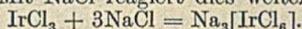
durch die das W. fester gebunden wird. (In diesem Temp.-Intervall lassen sich nicht genau reproduzierbar p t -Werte erhalten. Die p t -Kurve weist hier jedoch eine deutliche Stufe auf, so daß der Dampfdruck in diesem Gebiet wesentlich niedriger liegt als bei $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$. Erst oberhalb 140° nimmt die Kurve wieder einen n . Verlauf.) Der Abbau bei 7 mm Hg geht vom Hexahydrat über das Dihydrat zum wasserfreien Doppelsalz. Erst am Ende der zweiten Stufe tritt geringfügige HCl-Entw. auf, so daß man bei der Entwässerung von Carnallit zu einem KCl-MgCl₂ kommt, das nur wenige Prozent $\text{Mg}(\text{OH})\text{Cl}$ enthält. (Z. Elektrochem. angew. physik. Chem. 44. 134. Febr. 1938. Stuttgart, Techn. Hochschule, Labor. f. physikal. u. Elektrochemie.) MECKB.

D. P. Bogatzki, *Die physikalisch-chemische Natur der Nickeloxjde*. Auf Grund der Literaturdaten u. eigener Verss. kann zur Zeit nur die Existenz von 2 definierten Nickeloxjde, NiO u. NiO₂, als sicher angesehen werden. Beim Erhitzen von $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ bei Temp. von 250 – 1000° werden keine reinen Oxjde erhalten. Die Zus. der erhaltenen Prodd. verändert sich von 69,57% Ni u. 30,33% O₂ bei 250° bis auf 78,52% Ni u. 21,45% O₂ bei 1000° . Es wird angenommen, daß es sich um feste Lsgg. von NiO mit NiO₂ handelt. Die röntgenograph. Unters. des reinen NiO ergab ein kristallin. NiO-Gitter mit dem Parameter von $4,10_8 \text{ \AA}$. Das Ansteigen von a im Erhitzungsprod. auf $4,13_8 \text{ \AA}$ bei 600° u. auf $4,17_4 \text{ \AA}$ bei 400° bestätigt bei Abwesenheit von neuen Linien im Röntgenogramm die Existenz von festen Lösungen. Reines NiO läßt sich aus dem Nitrat bei Erhitzen auf Temp. über 1100° erhalten. Die von einigen Autoren angenommenen Oxjde Ni₃O₄ u. Ni₂O₃ müssen nach dem röntgenograph. Befund als feste Lsgg. zwischen NiO u. NiO₂ aufgefaßt werden. (Chem. J. Ser. A. J. allg. Chem. [russ.: Chimitscheski Shurnal. Sser. A. Shurnal obschtschei Chimii] 7 (69). 1397 bis 1401. Mai 1937. Moskau, Inst. für Buntmetalle u. Gold.) KLEVER.

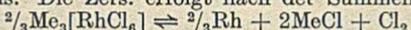
J. H. Hildebrand und G. R. Negishi, *Löslichkeit*. XV. Die Löslichkeit von flüssigem und festem Stannijodid in Siliciumtetrachlorid. (XIV. vgl. C. 1936. I. 711.) Es wird eine Löslichkeitsunters. des Syst. SnJ₄-SiCl₄ im Bereich von 0 – 140° vorgenommen. Die Löslichkeit des SnJ₄ in SiCl₄ ist nicht nur in festem Zustand sehr gering (bei 25° etwa 3%), sondern auch in der fl. Phase existieren unterhalb des bei $139,9^\circ$ (39 Mol-% SnJ₄) liegenden krit. Mischungspunktes 2 getrennte Löslichkeitsgebiete. Das Studium dieses bin. Syst. bietet deshalb ein bes. Interesse, weil es „regulär“ ist, d. h. frei von unsymm. elektr. Feldern. Das Auftreten von Schwarmbildg. im krit. Gebiet bedingt eine Abweichung des Verh. des Syst. von dem nach den Gesetzen der regulären Lsgg. vorauszusehenden. (J. Amer. chem. Soc. 59. 339–41. 1937. Berkeley, Univ. of California.) H. ERBE.

François Puche, *Thermische Zersetzung einiger Chlorverbindungen der Platinmetalle*. Es werden einfache u. komplexe Chloride von Pd, Os, Ir u. Rh untersucht. — 1. *Pd-Verbindungen*. Die Stabilität der Verb. fällt von den komplexen Pd(II)-Verb. über PdCl₂ zu den komplexen Pd(IV)-Verb., die die niedrigsten Zers.-Temp. aufweisen. (Salze mit kleinem Kation sind hier schon bei Zimmertemp. nicht mehr stabil.) PdCl₂ dissoziiert nach $\text{PdCl}_2 \rightleftharpoons \text{Pd} + \text{Cl}_2$. Die Schmelztemp. wurde zu 678° bestimmt. Die mol. Schmelzwärme errechnet sich aus dem Diagramm zu $9,7 \text{ kcal}$. $\text{K}_2[\text{PdCl}_4]$ u. $\text{Ba}[\text{PdCl}_4]$ zers. sich entsprechend in Me-Chlorid + Pd + Cl₂. FF. 524 u. 553° . Das hydratisierte Ba-Salz kryst. mit $3\text{H}_2\text{O}$. Die Zers. des K- u. Rb-Salzes erfolgt nach $\text{K}_2[\text{PdCl}_6] \rightleftharpoons \text{K}_2[\text{PdCl}_4] + \text{Cl}_2$. Hier sind im Gegensatz zum Pt die Komplexe des 2-wertigen Metalles stabiler als die des 4-wertigen. — 2. *Os-Verbindungen*. Die komplexen Os-Chloride sind im Verh. den Pt(IV)-komplexen analog. Ihre therm. Zers. erfolgt reversibel nach $\frac{1}{2}\text{Me}_2[\text{OsCl}_6] \rightleftharpoons \frac{1}{2}\text{Os} + \text{MeCl} + \text{Cl}_2$. Bei 855° beträgt der Zers.-Druck 1 Atmosphäre. Die mol. Schmelzwärme des KCl wird mit $4,5 \text{ kcal}$ angegeben (F. 770°). — *Ir-Verbindungen*. Der Ir(IV)-K-Komplex zers. sich reversibel nach $\frac{1}{2}\text{K}_2[\text{IrCl}_6] \rightleftharpoons \frac{1}{2}\text{Ir} + \text{KCl} + \text{Cl}_2$, ohne daß Ir-Chloride oder Ir(III)-Komplexe gebildet werden. Bei der Dissoziationstemp. ist das Iridiochlorid weniger stabil als Iridichlorid. Beim Abschrecken der geschmolzenen Verb. bildet sich ziemlich viel Ir(IV)-Komplex. Es wird die Zers. angegeben nach $\frac{2}{3}\text{K}_3[\text{IrCl}_6] = \frac{2}{3}\text{Ir} + 2\text{KCl} + \text{Cl}_2$, wobei sich aus den Zerfallsprodd. $\text{K}_2[\text{IrCl}_6]$ bildet. Gleichzeitig findet Rk. zwischen KCl u. $\text{K}_2[\text{IrCl}_6]$ statt. Infolge der gleichzeitig verlaufenden Rkk. stellt sich ein Gleichgewicht gar nicht oder nur äußerst langsam ein. Bei 48-std. Erhitzen des Iridokomplexes auf 820° war erst ein Cl₂-Druck von 400 mm erreicht; dieser Druck stellt noch kein Gleichgewicht dar, da er bei weiterem Erhitzen noch langsam zunimmt. — $\text{Rb}_2[\text{IrCl}_6]$ ist stabiler als das K-Salz. Die Zers. ist reversibel u. folgt der Gleichung $\frac{1}{2}\text{Rb}_2[\text{IrCl}_6] \rightleftharpoons \frac{1}{2}\text{Ir} + \text{RbCl} + \text{Cl}_2$. Der F. von RbCl wird zu 713° gefunden, die

mol. Schmelzwärme zu 4,8 Cal. — Bei Na ist der Ir(III)-Komplex stabiler als der Ir(IV)-Komplex. Bei der Zers. des Na-Iridichlorids bei niedriger Temp. überlagern sich mehrere Reaktionen: Die prim. Zers. erfolgt nach $\text{Na}_2[\text{IrCl}_6] \rightleftharpoons \text{Ir} + 2\text{Cl}_2 + 2\text{NaCl}$. Der Cl-Druck liegt bei gleicher Temp. oberhalb des Cl-Druckes des IrCl_3 , das sich nach $\text{Ir} + \frac{1}{2}\text{Cl}_2 = \text{IrCl}_3$ bildet. Mit NaCl reagiert dies weiter nach



Die Summengleichung lautet $3\text{Na}_2[\text{IrCl}_6] = 2\text{Na}_3[\text{IrCl}_6] + \text{IrCl}_3 + \frac{3}{2}\text{Cl}_2$. Oberhalb 480° stimmen die Cl-Tensionen für $\text{Na}_2[\text{IrCl}_6]$ einerseits u. das Gemisch $\text{Na}_2[\text{IrCl}_6] + \text{NaCl}$ andererseits innerhalb der Fehlergrenzen überein. — *Rh-Verbindungen.* RhCl_3 zerfällt nach $2\text{RhCl}_3 \rightleftharpoons 2\text{RhCl}_2 + \text{Cl}_2$ als univariantes System. Cl-Tension bei $947^\circ = 1$ at. Die Cl-Tensionen der Rhodikomplexe sind bei gleichen Temp. größer als die des Di- u. Monochlorids. Die Zers. erfolgt nach der Summengleichung



RhCl u. RhCl_2 werden hierbei nicht gebildet. Die Systeme sind nur in begrenztem Temp.-Intervall univariant. — Das Gleichgewichtsdiagramm des $\text{Na}_3[\text{RhCl}_6]$ zeigt 4 Kurvenzüge mit 3 Knickpunkten. Das Syst. ist bis 737° univariant. Hier bildet NaCl mit unzers. Komplex eine Schmelze mit erniedrigtem Schmelzpunkt. Bei 795°F . des NaCl (allein 802°); bei 901°F . des Komplexes (allein 902°). Durch geringe Mengen NaCl wird die Cl-Tension stark herabgedrückt (F.-Erniedrigung), $\text{Na}_3[\text{RhCl}_6] + 10\%$ NaCl schm. bereits bei 630° . Durch Erhitzen eines Gemisches $\text{RhCl}_3 + 4\text{NaCl}$ auf 764° wird $\text{Na}_3[\text{RhCl}_6]$ erhalten. — Das entsprechende K-Salz verhält sich analog. Das Syst. ist nur bis 717° univariant. Oberhalb dieser Temp. bildet sich Schmelze aus entstandenem KCl mit überschüssigem $\text{K}_3[\text{RhCl}_6]$. Im Diagramm tritt der Knickpunkt für F. KCl bei 773° auf. — Die Stabilität der untersuchten Komplexe fällt in der Reihenfolge Rb, K, Na, Ba. Als mittlerer Wert für Q/T ($Q = \text{Rk.}\text{-Wärme}$, $T = \text{Dissoziationstemp. absol.}$) wird für die Cl-Komplexe $0,0324$ gefunden, der für die untersuchten Verb. ziemlich konstant bleibt. Falls Q bei der Dissoziationstemp. gemessen wird, scheint dieser Wert ziemlich unabhängig von der Konst. u. der Dissoziationstemp. zu sein. Der Ausdruck Q_0/T ($Q_0 = \text{calorimetr. Bldg.}\text{-Wärme}$) scheint dagegen von beiden Faktoren abhängig zu sein, da für die komplexen Chloride kein konstanter Wert gefunden wird. Vf. hält daher die NERNSTsche Näherungsformel nur bei mittleren Temp. für gültig. (Ann. Chim. [11] 9. 233—322. März 1938. Paris u. Lille, Inst. Catholique, Anorgan. Labor.)

MECKBACH.

C. Mineralogische und geologische Chemie.

T. N. Agafonova, *Quantitative mineralogische Röntgenanalyse.* Vf. zeigt, wie man mit Hilfe einer Serie von Eichaufnahmen aus der Intensität der Linien von DEBYE-SCHERRER-Aufnahmen bin. Mineralgemische auf den relativen Anteil der beiden Mineralien schließen kann. Die Fehler betragen 2—6%. (C. R. [Doklady] Acad. Sci. URSS [N. S.] 16. 367—69. 5/9. 1937. Mekhanobr Inst.)

THILO.

D. P. Serdiuchenko, *Die isomorphe Reihe Kerolith-Beidellit der tonigen Silicate.* Vf. stellt einige Analysen von in der Literatur als Montmorillonit beschriebenen Tonen zusammen u. zeigt, daß sie sich als Glieder der isomorphen Reihe Kerolith: $3\text{MgO} \cdot 3\text{SiO}_2 \cdot 4,5\text{H}_2\text{O}$ — Beidellit: $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{SiO}_2 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ auffassen lassen. (C. R. [Doklady] Acad. Sci. URSS [N. S.] 16. 355—58. 5/9. 1937. Rostov, Univ., Mineralog.-petrograph. Cabinet.)

THILO.

Marland Billings, *Das Eindringen von Kali während der Regionalmetamorphose im westlichen New Hampshire.* In rekryst., tonige Sedimente drangen in der metasomat. Phase K_2O -haltige Lsgg. ein u. veränderten das Verhältnis $\text{K}_2\text{O}:\text{Al}_2\text{O}_3$. (Bull. geol. Soc. America 49. 289—301. 1/2. 1938.)

ENSLIN.

Yahei Asada, *Untersuchung an aluminiumführenden Erzen.* (Vorläufiger Bericht.) In Hinblick auf die techn. Verwertbarkeit von Alunit wird über vorläufige chem., mineralog. u. geol. Unters. berichtet. (Sci. Pap. Inst. phys. chem. Res. 32. Nr. 725/726; Bull. Inst. phys. chem. Res. 16. 48—49. Sept. 1937. [Nach engl. Ausz. ref.])

GOTTFR.

N. I. Nakovnik, *Eine neue wolframführende Region in der UdSSR.* Es werden die Wolframvork. in der Kazakh-Steppe beschrieben. (C. R. [Doklady] Acad. Sci. URSS [N. S.] 16. 363—66. 5/9. 1937. Moskau, Akademie d. Wiss., Geol. Inst.)

THILO.

N. S. Kurnakov, I. B. Feigelson und A. G. Bergman, *Cyckhronogramme von Salzseen. Elton-See (1932—1936).* Vff. beschreiben eine Meth., mittels derer Zustandsdiagramme von Systemen mit mehr als 3 Komponenten als „Cyckhronogramme“,

das heißt als Kombination mehrerer Projektionen in einem aufgeteilten Koordinatensyst. aufgezeichnet werden. — Innerhalb 5 Jahren wurden Fest- u. Lsg.-Phasen des Elton-Sees in Abhängigkeit der Temp., Jahreszeit u. Luftfeuchtigkeit beobachtet. Als Bodenphasen wurde im Mai nur NaCl festgestellt, im Laufe des Sommers kommen mit wachsender Konz. (W.-Verdunstung) $MgSO_4 \cdot 7H_2O$, dann $MgSO_4 \cdot 6H_2O$ hinzu. Im Herbst findet rückläufige Salzlsg. statt, obwohl sich für gleiche $MgCl_2$ -Konz. die Gleichgewichte langsamer einstellen als im Frühjahr (andere W.-Temp.). Bei Temp. zwischen -8 u. $+4^\circ$ (Dez./März) tritt als weitere Bodenphase Mirabilit auf. Bei Temp. unter -8° wurde $NaCl \cdot 2H_2O$ beobachtet. Eisbildg. fand in keinem der beobachteten Jahre statt. — Je nach feuchten oder trockenen Jahren ließ sich sinn-gemäße Verschiebung der einzelnen Bodenphasen feststellen. Der Schwerpunkt der Projektionen für $14,5^\circ$ liegt bei einer Zus. von 18 Na_2Cl_2 , 39 $MgCl_2$ u. 7 $MgSO_4$, was der ungefähren Gleichgewichtszus. des Sees entspricht. (C. R. [Doklady] Acad. Sci. URSS [N. S.] 17. 411—14. 1937.)

MECKBACH.

S. Oehlinger, *Der radioaktive Zerfall als geologische Uhr*. Vf. beschreibt die Methoden der Altersbest. von Mineralien mit Hilfe der Unters. der pleochroit. Höfe u. weist bes. auf die möglichen Fehlerquellen dieser Meth. hin. (Umschau Wiss. Techn. 42. 304—06. 3/4. 1938.)

THILO.

Hans Israel-Köhler, *Die Radioaktivität als Klimafaktor*. Vf. bespricht die Beziehungen zwischen dem Emanationsgeh. der Luft u. dem Geh. des Untergrundes — Boden, Quellen usw. — an radioakt. Substanzen. (Forsch. u. Fortschr. 14. 103—05. 20/2. 1938. Potsdam, Reichsamt f. Wetterdienst.)

THILO.

D. Organische Chemie.

D₁. Allgemeine und theoretische organische Chemie.

Marcus Brutzcus, *Über die Strukturformeln der ungesättigten Kohlenwasserstoffe*. Vf. nimmt an, daß in den ungesätt. KW-stoffen zweiwertiger C existiert. Die Annahme wird unter Verwendung des Wertes von 102,75 Kcal für die Umwandlung von zweiwertigem in vierwertigen C aus Verbrennungswärmen zu stützen gesucht. Es werden einige Strukturformeln angegeben, nach denen z. B. für *Crotonsäure* drei, u. für *Furan* u. *Thiophen* je zwei Isomere gefordert werden. (C. R. hebdom. Séances Acad. Sci. 206. 1177—79. 11/4. 1938.)

LINKE.

C. A. Coulson, *Die Elektronenstruktur einiger Polyene und aromatischer Moleküle*. IV. *Die Natur der Bindungen in gewissen freien Radikalen*. (III. vgl. C. 1937. II. 198.) Für die Länge der Bindungen von freien Radikalen u. kettenförmigen Moll. $C_{2n+1}H_{2n+3}$ werden allg. Formeln abgeleitet. In diesen Ketten bewirkt der Resonanzeffekt ein Verschwinden einiger charakterist. Eigg. von alternierenden einfachen u. doppelten Bindungen. Für die Radikale bzw. Moll. C_3H_5 , C_4H_7 , C_5H_9 , C_6H_9 , C_7H_9 , C_8H_{10} , C_9H_{11} u. $C_{10}H_{12}$ wird die Länge der gewöhnlichen u. der endständigen Bindungen, die auf der Verschiedenheit der Bindungen beruhende Energie u. der gesamte auf dem Vorhandensein von beweglichen Elektronen beruhende Energieinhalt berechnet, sowie die Resonanz abgeschätzt; diese beträgt (in der obigen Reihenfolge) 15,4; 5,0; 25,5; 10,8; 33,0; 17,1; 40,2 bzw. 22,3 kcal. — In einem (rein mathemat.) Anhang werden die Werte gewisser Determinanten mitgeteilt. (Proc. Roy. Soc. [London]. Ser. A 164. 383—96. 4/2. 1938. Cambridge, Univ.)

H. ERBE.

G. W. Wheland, *Die Elektronenstruktur einiger Polyene und aromatischer Moleküle*. V. *Ein Vergleich der Molekularbahn- und Valenzbindungsmethode*. (IV. vgl. vorst. Ref.) Die Molekularbahn- u. die Valenzbindungsmeth. führen bei der Berechnung der Länge von Bindungen in Polymeren u. a. Moll. im allg. zu befriedigend übereinstimmenden Ergebnissen. Im Falle des *Cyclobutadiens* (I) treten jedoch Diskrepanzen auf, die näher untersucht werden. Zum Vgl. werden die Verhältnisse beim *Bzl.* (II) besprochen. Für I folgt nach der ersten Meth., daß es eine Resonanzenergie von rund $-1,5$ eV besitzen soll u. daß der Grundzustand ein Singlett ist; nach der 2. Meth. besitzt I keine Resonanzenergie, u. der Grundzustand ist ein Triplett. Die erstere Unstimmigkeit erklärt sich daraus, daß die orbitale Behandlung die Resonanz zwischen den beiden kékuléartigen Strukturen nicht berücksichtigt; die zweite wird dadurch veranlaßt, daß die Valenzbindungsmeth. den Einfl. von ion. Strukturen nicht in Betracht zieht. Die Resonanz zwischen diesen ion. Strukturen äußert sich in der bevorzugten Stabilisierung des Triplettzustandes gegenüber dem Singlettzustand. Bei II tragen die ion. Strukturen ebenso zur Stabilität des Singlettgrundzustandes bei, wie

im Falle von I zu der des niedrigsten Triplets. (Proc. Roy. Soc. [London]. Ser. A 164. 397—408. 4/2. 1938.) H. ERBE.

W. G. Penney und **G. J. Kynch**, *Die Elektronenstruktur einiger Polyene und aromatischer Moleküle*. VI. *Phenyläthylen, Stilben, Tolan und das Phenylmethylradikal*. (V. vgl. vorst. Ref.) Es werden zunächst Berechnungen zur Ermittlung der Abstände in Moll., die das Syst. $C=C-C_6H_5$ enthalten, durchgeführt. Für *Phenyläthylen* u. *Stilben* folgt, daß die Abstände im Ring die gleichen wie beim Bzl. sind. Dagegen ist die „Einfachbindung“ zwischen der doppelten u. dem Kern recht kurz (1,44 Å). Die Doppelbindung ist ein wenig (etwa 0,01 Å) größer als beim Äthylen. Phenylsubstitution in Äthylen hat also auf die Länge der $C=C$ -Bindung prakt. keinen Einfluß. Die Berechnungen stehen mit den Messungen von ROBERTSON u. WOODWARD (vgl. C. 1938. I. 861) gut in Einklang. Bei der Behandlung des Syst. $C=C-C_6H_5$ zeigt sich, daß hier die Dreifachbindung die n. Länge von 1,20 Å besitzt. Der Kern hat die gleichen Dimensionen wie der des unsubstituierten Bzl.; aber die „Einfachbindung“ ist hier nur 1,41 Å lang. Nach einer Näherungsmeth. werden die Bindungslängen für das *Phenylmethylradikal* ermittelt: die Einfachbindung außerhalb des Kerns ist 1,38 Å u. die Kernbindungen sind 1,41 u. 1,38 bzw. 1,39 Å lang. (Proc. Roy. Soc. [London]. Ser. A 164. 409—20. 4/2. 1938. London, Imperial College.) H. ERBE.

A. O. Allen und **C. E. H. Bawn**, *Die Bildung freier Radikale durch die Wechselwirkung von Natriumdampf mit organischen Halogenverbindungen*. Die Bldg. freier Radikale nach der Diffusionsflammenmeth. von HARTEL u. POLANYI (C. 1931. I. 1876) wird mit Hilfe ihrer Einw. auf Metallspiegel untersucht. 1. *Methyl-* u. *Äthylradikale*: Die Rk.-Prodd. aus Methyl- u. Äthylbromid u. Na entfernen Sb ungefähr gleich schnell. Bei Methylbromid u. Te-Spiegeln kann Dimethylditellurid nachgewiesen werden. 2. *Phenylradikale*: Te-Spiegel werden viel langsamer entfernt als durch Methylradikale. Es wird angenommen, daß dieser Unterschied nicht auf einem Zerfall der Phenylradikale, sondern auf einem augenscheinlich kleineren ster. Faktor für den Angriff des Metalles durch das Radikal beruht. — Durch Verwendung von Standardspiegeln wird gezeigt, daß unter Vers.-Bedingungen, unter denen sich gebildete Radikale nur durch Diffusion ausbreiten können, ihre Konz. quadrat. mit dem Abstand von der Flammezone abnimmt. Hieraus ergibt sich unter Berücksichtigung des Vers.-Druckes, daß noch keine merkliche Rekombination der Radikale nach 10 Zusammenstoßen erfolgt ist. (Trans. Faraday Soc. 34. 463—67. März 1938.) REITZ.

Mansel M. Davies, *Eine kinetische Untersuchung der Kondensation von ω -Oxyundecansäure*. Die Kondensation von ω -Oxyundecansäure wird in Chlf., Bzl. u. Dekalin als Lösungsm. untersucht; in den beiden ersteren wird p-Toluolsulfonsäure als Katalysator zugesetzt. Als Rk.-Prodd. treten Lactone (großenteils Dilacton) u. Polyester auf in einem Verhältnis, das von der Ausgangskonz. der Säure u. dem Lösungsm. abhängt. Die katalysierte Rk. verläuft nach 1. Ordnung in bezug auf die ω -Oxyundecansäure. Die nicht katalysierte Rk. ist eine Rk. der 2. Ordnung mit einer Aktivierungsenergie von $11\ 800 \pm 1000$ cal. Ein Rk.-Schema, das die Resultate wiedergibt, wird vorgeschlagen. (Trans. Faraday Soc. 34. 410—20. März 1938. Cambridge, Labor. of Colloid Science.) v. MÜFFLING.

K. F. Bonhoeffer, *Deuteronenübertragung in Lösungen*. Vortrag. Deuteriumaustausch zwischen W. u. organ. Verbb.; Kinetik säure- u. basenkatalysierter Rkk. in schwerem Wasser. (Trans. Faraday Soc. 34. 252—59. Jan. 1938. Leipzig, Univ., Physikal.-chem. Inst.) REITZ.

J. B. M. Herbert und **I. Lauder**, *Austauschreaktionen von Sauerstoff*. II. *Der Austausch von Sauerstoff zwischen Wasser und Acetaldehyd*. (I. vgl. C. 1938. I. 3.) Unter Verwendung von W., in dem das Isotop ^{18}O nach der von HERTZ (C. 1934. I. 1602) u. BARWICH (C. 1937. I. 785) beschriebenen Meth. der fraktionierten Diffusion angereichert ist, wird nachgewiesen, daß der Sauerstoff des Acetaldehyds bei Zimmertemp. mit dem Sauerstoff des W. austauscht. Das Austauschgleichgewicht wird in etwa 20 Stdn. erreicht. Es wird angenommen, daß die Einstellungsgeschwindigkeit durch die zur Bldg. des Äthylidenglykols erforderliche Zeit bestimmt wird, ebenso wie auch die Geschwindigkeit der Oxydation des Acetaldehyds zu Essigsäure in Ggw. von W. u. Sauerstoff. — Zur Isotopenanalyse wird die D. des Aldehydverbrennungswassers bestimmt. (Trans. Faraday Soc. 34. 432—35. März 1938. Manchester, Univ.) REITZ.

Ju. S. Salkind und **W. W. Kessarew**, *Über die katalytische Oxydation einiger aromatischer Verbindungen*. Vff. untersuchen die Oxydation von Naphthalinderivv. u. einigen heterocycl. Verbb., wie *Pyridin*, *Chinolin* u. *Carbazol*, mit Luft in Ggw. eines

Mischkatalysators (Bimsstein mit 20 oder 25% eines Gemisches aus 90% V_2O_5 u. 10% Uranoxyden). Von Naphthalinderivv. wurden α -Bromnaphthalin, α -Naphthylamin, α -Nitronaphthalin u. β -Naphthol oxydiert. Ein Luftstrom wurde durch die auf 130—180° erhitzten Verb. geschickt u. dann über den Katalysator bei 400 oder 420° geleitet (1—2 Sek. Verweilzeit). Die Verss. ergaben, daß zum Unterschied von der Oxydation mit Chromsäure oder Permanganat die Oxydation unabhängig von der Art u. Stellung des Substituenten an dem substituierten Ring erfolgt. Die Oxydation von Pyridin (Rk.-Temp. 600—430°) führt trotz Anwesenheit von nicht umgesetztem Pyridin zur vollkommenen Zerstörung des Mol. (W., CO_2 , NH_3 , N-Oxyde, NH_4 -Formiat). Chinolin beginnt erst bei 500° mit Luft zu reagieren u. ergibt dabei dieselben Prodd. wie Pyridin, so daß angenommen wird, daß prim. unter Zers. des Bzl.-Ringes Chinolinsäure entsteht, die weiter wie Pyridin reagiert. Carbazol ist noch schwerer zu zers., so daß nur bei 600° ein Teil des durchgeleiteten Carbazols vollständig zu Endprodd. verbrannt. (Chem. J. Ser. A. J. allg. Chem. [russ.: Chimitscheski Shurnal. Sser. A. Shurnal obschtschei Chimii] 7 (69). 879—81. März 1937.) V. FÜNER.

L. I. Kaschtanow und O. N. Oleschtschuk, *Untersuchung der Oxydation von Phenol durch Ozon in Wasser und Schwefelsäure verschiedener Konzentration in Gegenwart von Mangansulfat*. Die Unters. der Oxydation von Phenol durch O_3 in wss. Lsg. ergab, daß der stöchiometr. Koeff. prakt. weder von der Phenol-, noch der O_3 -Konz. abhängt u. einen konstanten Wert behält, was für das Nichtvorhandensein eines Kettenprozesses spricht, d. h. daß nur 1 Atom des O_3 in Rk. tritt. Die Ggw. von H_2SO_4 erhöht den Oxydationsgrad des Phenols, wobei sich mit Erhöhung der Säurekonz. auch der Oxydationsgrad erhöht. Der Zusatz von $MnSO_4$ erhöht den Oxydationsgrad des Phenols durch O_3 , so daß anzunehmen ist, daß das $MnSO_4$ eine katalyt. Wrkg. ausübt. (Chem. J. Ser. A. J. allg. Chem. [russ.: Chimitscheski Shurnal. Sser. A. Shurnal obschtschei Chimii] 7 (69). 1413—16. Mai 1937.) KLEVER.

M. H. Palomaa, *Studien über ätherartige Verbindungen. XIX. Mitt. Über den Einfluß der Substituenten in einer normalen Atomkette auf die Reaktionsfähigkeit*. (XVIII. vgl. C. 1938. I. 3327.) Bei der Rk.-Fähigkeit von Verb. des allg. Typs $Y \cdot [CH_2]_n \cdot X$, worin X u. Y reaktionsfähige oder reaktionsbeeinflussende Gruppen sind, zeigt sich ein ausgesprochenes Minimum bei einem gewissen Abstand der Liganden $\overset{n}{X} \dots \overset{1}{C} \dots \overset{n}{C} \dots \overset{h}{O} \dots \overset{1}{C} \dots \overset{1}{C} X$ zeigt sich, daß im Falle des relativen Minimums die „Affinitätsgrößen“ durch O im allg. bes. in der β -Stellung herabgesetzt wird. Umgekehrt gibt es auch Affinitätsgrößen (B), die kein Minimum aufweisen u. durch Einführung von O erhöht werden können. In einer Tabelle werden für 17 Verb.-Reihen die relativen Geschwindigkeitskonstanten k_α , k_β , k_γ u. k_δ für α -, β -, γ - bzw. δ -ständiges O für den Fall der sauren Verseifung, der Veresterung, der sauren Verseifung in wss. Lsg. u. der Alkohololyse zusammengestellt. Es zeigt sich durchweg das Auftreten eines ausgeprägten Minimums bei k_β . Die speziellen Gründe für den bisweilen sehr schroffen Abfall von k_α nach k_β werden ausführlich besprochen. Auch eine Doppelbindung zwischen C-Atomen kann eine verhältnismäßig geringe Rk.-Fähigkeit bedingen; im allg. weicht ihre Wrkg. aber von der des O ab. Die CH_3 -Gruppe übt als β -Substituent mitunter eine Wrkg. aus, die derjenigen der koordinativ ungesätt. Atome (O, Cl, S) ähnelt. Die von MICHAEL (1899) angenommene räumlich große 1—4-Entfernung ist nicht zutreffend; vielmehr ist der Einfl. von (in Kettengliedern ausgedrückt) 4 bzw. 5-Stellung auf die Rk.-Stelle 1 z. B. beim O, u. zwar in negativer Richtung, recht groß. Wird die gegenseitige Entfernung der Substituenten nach der Stärke des Einfl. geschätzt, so liegt, im Gegensatz zur Ansicht von MICHAEL, der β -ständige Substituent der Angriffsstelle der Rk. bes. nahe. — Es wird die Möglichkeit der Deutung der mitgeteilten Beobachtungen durch Annahme von innermol. Ringbildg. durch Nebervalenzkräfte („Ringe höherer Ordnung“) besprochen (vgl. C. 1936. II. 1513). Die Bldg. der bevorzugten 5-Ringe aus β -Verb. kann durch Addition, analog der Bldg. von Mol.-Verb., vor sich gehen, wie sie aus γ -Verb. durch Kondensation entstehen. Tatsächlich kommen die γ -Verb. in ihrem Verb. in bezug auf die Rk.-Fähigkeit von allen Gruppen den β -Verb. am nächsten, wie es die Ringhypothese fordert. Auch die in bes. Fällen nötige Annahme von 4-Ringen braucht nicht gegen die Hypothese zu sprechen, da derartige Systeme in ihrer Stabilität oft an die der nächst höheren Ringe heranreichen. — Aus den sehr wenig differierenden Temp.-Koeff. der Geschwindigkeitskonstanten von α -, β -, γ - u. δ -Verb. für Veresterung u. Verseifung folgt, daß nicht die Aktivierungsenergie, sondern allein oder haupt-

sächlich die in der Aktionskonstante α der ARRHENIUSschen Gleichung enthaltenen Faktoren für das Auftreten eines relativen Minimums der Rk.-Fähigkeit bei β -Verbb. verantwortlich sind. Vf. zeigt, daß die Mol.-Größe als ein derartiger Faktor prakt. nicht in Betracht kommt, dagegen wird α von Komponenten bestimmt, die mit den Begriffen „empfindlicher Bezirk“, „Orientierung“, „Abschirmung“ u. a. umschrieben werden. Diese Ansichten lassen sich mit der Arbeitshypothese von „Ringen höherer Ordnung“ [im Sinne der BERZELIUS-WERNERSchen Ausdrucksweise von Verbb. (erster u. höherer Ordnung)] vereinen. — Das abweichende Verh. von „Affinitätsgrößen“ der Art B (s. oben), die sich z. B. bei alkal. Esterverseifung, der elektrolyt. Dissoziation von Säuren u. den Gleichgewichtskonstanten der sauren Esterverseifung u. Säureveresterung bemerkbar machen, wird durch Unterscheidung zwischen ringbildenden Atomen u. Bindungen u. solchen, die von außen an die Ringe geknüpft sind, verständlich gemacht. — Die Werte der Konstanten in den Grenzen von k_α bis k_β hängen nicht allein von der innermol. Fernwrkg. ab, sondern sie werden auch durch das Medium in verschied. Weise beeinflusst. Es kann aber nicht geschlossen werden, daß das Minimum bei den β -Verbb. durch Gleichgewichtsverschiebung vorgetäuscht würde, wenn eine derartige Verschiebung von den α -Verbb. an auch tatsächlich stattfindet. Die Tatsache, daß die Annahme von „Affinitätsgrößen“ als vergleichbare eindeutige Funktionen der innermol. Kräfte zwischen zwei Liganden mit den Rechnungen von BJERRUM über die elektrolyt. Dissoziation in der Oxalsäurereihe in Widerspruch steht, zeigt die Bedeutung, welche dem Medieeffekt beizumessen ist. Vf. ist der Ansicht, daß die Voraussage nicht zu gewagt ist anzunehmen, daß die Minima der Rk.-Fähigkeit bei den β -Verbb. ein Mittel darbieten, um den gegenseitigen intramol. Einfl. von Atomen oder Atomgruppen unter vergleichbaren Umständen zahlenmäßig, etwa mit Hilfe einer empfindlichen Waage, zu erfassen. (Ber. dtsh. chem. Ges. 71. 480—91. 9/2. 1938. Åbo [Turku], Finnland, Univ.) H. ERBE.

Matti Herman Palomaa und **Arne Albert Erikoski**, *Studien über ätherartige Verbindungen*. XX. Mitt. Zur Darstellung der Monoäther des Tetramethylenglykols. (XIX. vgl. vorst. Ref.) Es wird eine verbesserte Darst.-Meth. für den Monomethyläther des Tetramethylenglykols (I) mitgeteilt (vgl. C. 1931. II. 981). Der Methyl-3-chlorpropyläther (II) wird aus Trimethylenglykol über den Monomethyläther erhalten. Die Reinheit des verwendeten Ä. ist für die Ausbeute bei der Darst. von I von großer Bedeutung.

Versuche. Mg-Späne in reinstem Ä. nach Zusatz von etwas $\text{C}_2\text{H}_5\text{Br}$ (zur Rk.-Beschleunigung u. -Regulierung) mit II umsetzen, Ä. abdest., Bzl. hinzugeben u. getrocknetes Trioxymethylen hinzugeben, Rk. durch Erwärmen einleiten, Prod. mit Eis u. verd. H_2SO_4 zers. u. mit Bzl. extrahieren. Aus der Lsg. in 54⁰/₀ig. Ausbeute Verb. I, Kp., 63—64⁰, Kp.₇₄₅ 171⁰. (Ber. dtsh. chem. Ges. 71. 574—75. 9/3. 1938. Åbo [Turku], Univ.) H. ERBE.

Tarapada Banerjee und **J. C. Ghosh**, *Photochemische Reaktionen mit anorganischen Kolloiden als aktiven Agenzien unter dem Einfluß von Licht in verschiedenen Polarisationszuständen*. VIII. Über die innere Filterwirkung von reduzierten Wolframsäure- und Molybdänsäuresolen. (VII. vgl. GHOSH, C. 1938. I. 3444.) Vff. haben in den vorangegangenen Arbeiten festgestellt, daß bei der Photored. von Wolframsäure- u. Molybdänsäuresolen durch Glucose, Lävulose u. a. als Red.-Mitteln im UV (366 μ) die Rk.-Geschwindigkeit proportional $I_{\text{absorb.}}$ u. unabhängig vom Verhältnis von oxydierter zu red. Form des Sols ist (wobei die Rk. bis zu 30⁰/₀ig. Red. des Sols verfolgt wurde). Da nur das nichtred. Sol photochem. wirksam sein sollte u., wie Verss. zeigten, irgendwelche Lichtstreuungseffekte nicht vorliegen, muß angenommen werden, daß die vom red. Sol absorbierte Strahlung auf das nichtred. Sol übertragen u. so wirksam werden kann. Verss. durch Beimischung von auf verschied. Wegen vollständig red. Solen bestätigen diese Annahme. (J. Indian chem. Soc. 14. 575—80. Okt. 1937.) SCHENK.

J. C. Ghosh, **T. Banerjee**, **S. K. Nandy** und **N. Guha**, *Photochemische Reaktionen mit anorganischen Kolloiden als aktiven Agenzien unter dem Einfluß von Licht in verschiedenen Polarisationszuständen*. IX. Die photochemische Oxydation von Alkohol und Glucose durch Jod in saurem Medium mit Wolframsäuresol als Photosensibilisator. (VIII. vgl. vorst. Ref.) Vff. untersuchen die Oxydation von Alkohol bzw. Glucose durch Jod im Licht der Wellenlängen 333 bzw. 366 μ . Vorverss. hatten ergeben, daß Jod ohne Wolframsäuresol auch im Licht Alkohol u. Glucose nicht zu oxydieren vermag, ebenso reagieren Alkohol u. Glucose auch in Ggw. von Wolframsäuresol im Dunkeln nicht mit Jod. Die Verss. mit Glucose zeigen eine Induktionsperiode. Die

Rk.-Geschwindigkeit ist in beiden Fällen proportional $I_{\text{absorb.}}^{1/2}$. Trägt man $1/K$ auf gegen $1/C_{\text{Red.-Mittel}}$, so erhält man eine Gerade. Der Temp.-Koeff. ist bei beiden Rkk. ziemlich hoch, er beträgt für die Rk. mit Alkohol 1,64 u. für die mit Glucose 1,80. Bei gleicher Lichtintensität ist die Rk.-Geschwindigkeit in *l*-polarisiertem Licht größer als in *d*-polarisiertem. Alle diese Erscheinungen lassen sich deuten durch die Annahme, daß die Lichtabsorption durch die Wolframsäuresolpartikelchen erfolgt, diese geben ihre Energie den auf ihnen adsorbierten Jodmoll. weiter, die dabei in *J*-Atome dissoziieren. Vff. leiten eine Gleichung für die Rk.-Geschwindigkeit ab, in die die Oberflächenkonz. von am Wolframsäuresol adsorbierten Jod u. Red.-Mittel eingehen. Diese Gleichung steht in guter Übereinstimmung mit den experimentellen Befunden. (J. Indian chem. Soc. 14. 581—88. Okt. 1937.)

SCHENK.

J. C. Ghosh, T. Banerjee und S. K. Bhattacharjee, *Photochemische Reaktionen mit anorganischen Kolloiden als aktiven Agenzien unter dem Einfluß von Licht in verschiedenen Polarisationszuständen. X. Über die photochemische Oxydation von Glucose durch Kaliumindigotetrasulfonat mit Wolframsäuresol als Photokatalysator.* (IX. vgl. vorst. Ref.) Auch hier ergeben die Vorvers. keine Dunkelreaktion. Die Geschwindigkeit der Lichtrk. ist unabhängig von der Konz. des *K*-Indigotetrasulfonats. Die Rk.-Konstante *K* ist proportional $I_{\text{absorb.}}$. $1/K$ aufgetragen gegen $1/C_{\text{Glucose}}$ ergibt eine Gerade. Ihren maximalen Wert erreicht die vom p_H abhängige Rk.-Geschwindigkeit bei $p_H = 2$. Der Temp.-Koeff. der Rk.-Geschwindigkeit beträgt 1, die Quantenausbeute ist wesentlich kleiner als 1. Bei gleichen Lichtintensitäten ist auch hier *l*-polarisiertes Licht wirksamer als *d*-polarisiertes. Für die Rk.-Konstante finden Vff. die Beziehung $K' \cdot I_{\text{absorb.}} = (A'x + Bx^2/2)/(A \cdot t)$, in der A' , A u. B von dem mol. Extinktionskoeff. der Rk.-Partner abhängen. (J. Indian chem. Soc. 14. 589—96. Okt. 1937.)

SCHENK.

J. C. Ghosh, T. Banerjee und J. C. Bose, *Photochemische Reaktionen mit anorganischen Kolloiden als aktiven Agenzien unter dem Einfluß von Licht in verschiedenen Polarisationszuständen. XI. Die photochemische Oxydation von Glucose durch Methylenblau mit Uransäuresol als Photosensibilisator.* (X. vgl. vorst. Ref.) Vorvers. ergeben das Fehlen einer Dunkelreaktion. Die Lichtrk. tritt erst nach einer langen Induktionsperiode ein. Die Rk.-Geschwindigkeit ist unabhängig von der Konz. an Methylenblau, $1/K$ ist proportional $1/C_{\text{Glucose}}$. Ferner ist *K* unabhängig von der Konz. des Uransäuresols, solange diese zur völligen Absorption des einfallenden Lichtes ausreicht. Die Rk.-Geschwindigkeit ist direkt proportional $I_{\text{absorb.}}$. Die Quantenausbeute ist annähernd gleich 1, der Temp.-Koeff. beträgt 1,05—1,15. Bei gleichen Intensitäten haben *l*- bzw. *d*-polarisiertes Licht die gleiche Wirksamkeit wie nichtpolarisiertes Licht. Vff. erklären ihre Vers.-Ergebnisse durch die Annahme, daß das Methylenblau in monomol. Schicht auf dem Uransäuresol adsorbiert ist; die Lichtabsorption erfolgt durch das Uransäuresol, das seine Energie auf das Methylenblau überträgt, dieses reagiert in angeregtem Zustand mit der Glucose. Die Rk.-Geschwindigkeit läßt sich berechnen nach der Gleichung $dx/dt = K(I/Nh\nu) \cdot C_S^G = K$, in der C_S^G die Oberflächenkonz. der Glucose bedeutet. (J. Indian chem. Soc. 14. 597—602. Okt. 1937.)

SCHENK.

T. Banerjee, S. K. Bhattacharjee und N. Mukherjee, *Photochemische Reaktionen mit anorganischen Kolloiden als aktiven Agenzien unter dem Einfluß von Licht in verschiedenen Polarisationszuständen. XII. Die photochemische Oxydation von Glucose und Lävulose durch Methylenblau mit Ferrihydroxydsol als Photosensibilisator.* (XI. vgl. vorst. Ref.) Die Rk. zeigt eine auffallend lange Induktionsperiode (6—14 Stunden), die durch Vorbelichten des Rk.-Gemisches mit Sonnenlicht (5 Min.) herabgesetzt werden kann (auf 2 Stdn.). Die Rk.-Geschwindigkeit ist unabhängig von der Konz. des Methylenblaus. Von der Konz. des Red.-Mittels wird sie erst unterhalb einer bestimmten Konz. (2% bei Glucose u. 0,25% bei Lävulose) abhängig, sie folgt dann der Beziehung $1/K$ proportional $1/C_{\text{Red.-Mittel}}$. Mit sinkender Konz. an $\text{Fe}(\text{OH})_3$ -Sol sinkt langsam auch die Rk.-Geschwindigkeit, wobei gleichzeitig die Absorption abnimmt. Mit abnehmendem p_H wächst die Rk.-Geschwindigkeit zunächst, erreicht bei $p_H = 4,8$ ihr Maximum u. ist bereits bei $p_H = 4$ gleich null. Die Rk.-Geschwindigkeit ist direkt proportional $I_{\text{absorb.}}$, ihr Temp.-Koeff. beträgt 1,1—1,2. Die Quantenausbeute ist sehr klein, sie beträgt bei 366 $m\mu$ für Glucose etwa $2 \cdot 10^{-3}$ u. für Lävulose etwa $6 \cdot 10^{-2}$. Bei gleichen Intensitäten ist *l*-polarisiertes Licht wirksamer als *d*-polarisiertes. Auffallend ist die bes. lange Induktionsperiode bei Verss. mit polarisiertem Licht. Durch die Gleichung: $K = (dx/dt) = K'(I_{\text{abs.}}/N h \nu) \cdot C_S^R$ in der C_S^R die Oberflächenkonz.

des Red.-Mittels bedeutet, lassen sich die Vers.-Ergebnisse gut wiedergeben. (J. Indian chem. Soc. 14. 603—10. Okt. 1937.)

SCHENK.

Tarapada Banerjee, *Photochemische Reaktionen mit anorganischen Kolloiden als aktiven Agenzien unter dem Einfluß von Licht in verschiedenen Polarisationszuständen*. XIII. *Einfluß des Polarisationszustandes des Lichts auf die Geschwindigkeit der Photooxydation organischer Substanzen durch Wasserstoffperoxyd mit Kolloiden als Photosensibilisatoren*. (XII. vgl. vorst. Ref.) Vf. untersucht den Einfl. des Polarisationszustandes des Lichtes auf die Oxydation von Glucose (in einem Fall auch Lävulose u. Formaldehyd) durch H_2O_2 in Ggw. folgender Kolloide als Photosensibilisatoren: Wolframsäure, Molybdänsäure, Vanadinsäure, Chromwolframat u. Chromhydroxyd. Bei 366μ ist die Rk.-Geschwindigkeit in Ggw. von Wolframsäure-, Vanadinsäure- bzw. Chromwolframatol proportional $I_{\text{absorb.}}^{1/2}$, in Ggw. von Molybdänsäuresol direkt proportional $I_{\text{absorb.}}$. Die Rk. ist monomolekular in bezug auf H_2O_2 in Ggw. von Wolframsäure-, Chromwolframat- u. Chromhydroxydsol, nullmol. in Ggw. von Vanadinsäure- bzw. Molybdänsäuresol. In Ggw. von Chromwolframat wurden entsprechende Verss. auch bei 579μ durchgeführt, die Rk. ist dann nullmol. in bezug auf H_2O_2 u. direkt proportional $I_{\text{absorb.}}$. Alle Verss. wurden in nicht-polarisiertem, l- bzw. d-polarisiertem Licht ausgeführt. Es ergab sich, daß in Ggw. von Wolframsäure-, Vanadinsäure- bzw. Chromwolframatol die Wirksamkeit von l-polarisiertem Licht größer war als die von d-polarisiertem, während in Ggw. von Molybdänsäure- bzw. Chromhydroxydsol der Polarisationszustand des Lichtes keinen Einfl. auf die Rk.-Geschwindigkeit hat. (J. Indian chem. Soc. 14. 611—16. Okt. 1937.)

SCHENK.

J. C. Ghosh und T. Banerjee, *Photochemische Reaktionen mit anorganischen Kolloiden als aktiven Agenzien unter dem Einfluß von Licht in verschiedenen Polarisationszuständen*. XIV. *Der Einfluß von zirkular-polarisiertem Licht auf photochemische Reaktionen mit vorbestrahlten Kolloiden als Photosensibilisatoren*. (XIII. vgl. vorst. Ref.) Vff. stellen abschließend fest, daß die Rkk. mit den in den vorst. referierten Arbeiten untersuchten Solen in zwei Gruppen zerfallen: 1. Sole, die in d- bzw. l-polarisiertem Licht keinen Zirkulardichroismus zeigen, es sind dies die Sole von Molybdänsäure, Uransäure u. Chromhydroxyd. Bei ihnen ist die Rk.-Geschwindigkeit unter sonst ident. Bedingungen in d- bzw. l-polarisiertem Licht gleichgroß. 2. Sole, die zwar in nicht-polarisiertem Licht ebenfalls keinen Zirkulardichroismus zeigen, wohl aber in d- bzw. l-polarisiertem Licht. Es sind dies die Sole von Wolframsäure, Chromwolframat u. Vanadinsäure. Bei ihnen ist die Rk.-Geschwindigkeit unter sonst ident. Bedingungen in l-polarisiertem Licht größer als in d-polarisiertem. Sie zeigen lange Induktionsperioden, die durch Vorbestrahlen der Sole herabgesetzt werden können. Eine Vorbestrahlung mit nicht polarisiertem Licht hat auf die Rk.-Geschwindigkeit in polarisiertem Licht keinen Einfl., bestrahlt man aber die Sole vor der Rk. mit gleichsinnig polarisiertem Licht, in dem man auch die Rk. verlaufen läßt, so ist die Rk.-Geschwindigkeit bei l-polarisiertem Lichte ebenfalls größer als bei d-polarisiertem. Vff. geben für diese Erscheinungen folgende Erklärung: die photoakt. Micellen werden entweder während der Induktionsperiode in der Rk.-Mischung oder im reinen Sol während der Vorbestrahlung gebildet. Letztere zeigen dann bei photochem. Rkk. keine Induktionsperiode mehr. Von den oben aufgeführten Solen weiß man aber, daß sie mikrokristalline Teilchen enthalten. Es ist nun wahrscheinlich, daß zirkular polarisiertes Licht während der Bldg. dieser Teilchen einen richtenden Einfl. auf diese ausübt u. so zu einer anisotropen Gitterstruktur führt. Diese Anisotropie äußert sich dann als Zirkulardichroismus u. durch verschied. Rk.-Geschwindigkeit photochem. Rkk. unter dem Einfl. von zirkular-polarisiertem Licht. Benutzt man zur Entw. der photoakt. Aggregate nichtpolarisiertes Licht, so beobachtet man weder Zirkulardichroismus, noch verschied. Rk.-Geschwindigkeiten, ein Zeichen dafür, daß die unter diesen Bedingungen gebildeten Teilchen isotrop sind. (J. Indian chem. Soc. 14. 617—26. Okt. 1937. Dacca, Univ. Ramna, Chem. Labor. Dacca.)

SCHENK.

Gustav Kortüm, *Die Lichtabsorption von Tetraalkylammoniumsalzen*. Zur Klärung von Unstimmigkeiten, die sich aus einer Arbeit von NAWAZISH ALI u. SAMUEL (vgl. C. 1936. I. 1844) ergeben, untersucht Vf. die Lichtabsorption von Lsgg. von *Tetra-n-propyl-, Tetra-n-butyl-, Tetraisocetylammoniumchlorid, Tetraäthylammoniumjodid* u. -nitrat mit einem Quarzspektrographen hoher Dispersion. Die Absorptionskurven der Chloride zeigen, daß die von SAMUEL (l. c.) gefundene selektive Absorption bei etwa $37\,000 \text{ cm}^{-1}$ nur durch Wendepunkte angedeutet ist; die Intensität der Absorption

beträgt nur $\frac{1}{50}$ von der von SAMUEL angegebenen. Da bei den 3 Verb. der Anstieg zur kurzwelligen Cl-Bande nicht zusammenfällt, wird angenommen, daß es sich bei den beobachteten selektiven Banden gar nicht um eine Absorption der Ammoniumsalze selbst handelt; sie muß vielmehr geringen Verunreinigungen zugeschrieben werden, was mit der Beobachtung im Einklang steht, daß die gesamte Absorptionskurve der Tetrapropylverb. bei fortgesetzter Reinigung nach kürzeren Wellen rückt u. die Intensität der selektiven Absorption immer weiter beträchtlich abnimmt. Durch Beobachtung der Absorption ein u. derselben Lsg. der Tetraisoamylverb. im Abstand von je 3 Tagen lassen sich die Annahmen des Vf. direkt beweisen. Es wird nämlich eine beträchtliche Änderung der Absorption mit der Zeit festgestellt: Die Absorption wird im ganzen Gebiet stärker u. wesentlich diffuser. Außerdem wird im langwelligen Gebiet das Auftreten einer neuen Bande beobachtet. Diese zeitliche Änderung muß auf einem chem. Prozeß beruhen, bei dem ein stärker absorbierender Stoff entsteht, der sich als Oxydationsprod. eines durch prim. Zerfall entstandenen tert. Amins bilden könnte. Auf Grund dieser Annahme läßt sich auch die von SAMUEL beobachtete Nichtgültigkeit des BEERSchen Gesetzes in Lsgg. von Tetraalkylammoniumjodiden deuten, u. die angestellten Erwägungen lassen sich experimentell belegen. Die Verss. mit dem Nitrat zeigen, daß die beobachtete Bandenverschiebung nicht nur auf Abnahme der Anionenkonz. beruht, sondern auch auf einen „Salzeffekt“ infolge der Konz.-Veränderung zurückzuführen ist. Mit diesen Ergebnissen entfällt auch die von SAMUEL gemachte Annahme, daß in den Lsgg. Bldg. undissoziierter Moll. mit koordinativ 5-wertigem N vor sich geht. (Ber. dtsh. chem. Ges. 71. 695–702. 9/3. 1938. Tübingen, Univ.) H. ERBE.

Pierre Barchewitz, *Die OH- und =CH-Banden des Phenols und seiner Derivate zwischen 6000 und 9500 Å.* Phenol u. seine Derivv. weisen in reinem Zustande oder in gesätt. Lsg. je zwei deutlich sichtbare OH-Banden auf. Ihre Lage hängt von der Natur u. Stellung der anderen Substituenten ab; im bes. liegen sie bei Phenol bei 7466 Å (st.), 7598 Å (schw.); *o*-Chlorphenol (rein) 7503 Å (schw.), 7696 Å (st.); *p*-Chlorphenol (in Lsg.) 7495 Å (st.), 7629 Å (schw.); 1,3,4-Xylenol (in Lsg.) 7498 Å (st.), 7610 Å (schw.); 1,3,5-Xylenol (in Lsg.) 7458 Å (st.), 7616 Å (schw.); 1,3,2-Xylenol (in Lsg.) 7460 Å (st.), 7620 Å (schw.) (st. = stark, schw. = schwach). PAULING hat auf Grund spektroskop. Daten die Existenz von cis- u. trans-Formen der *o*-Halogenderivv. des Phenols angenommen. Wie das Vorhandensein zweier OH-Banden des Phenols u. seiner Derivv. zeigt, ist eine solche Hypothese jedoch zu stark einschränkend. Beim Phenol wird der Einfl. der Temp. auf die stärkere Bande untersucht; sie verschiebt sich mit steigender Temp. nach kürzeren Wellenlängen. Dabei ist die Vergrößerung der Intensität viel weniger bedeutend als bei den Alkoholen. Als Funktion der Konz. verschiebt sich die intensive OH-Bande nach kürzeren Wellenlängen; die Verschiebung ist bes. groß bei kleinen Konzentrationen. — Bei Unters. des Absorptionsspektr. des Phenols zwischen 20 u. 300° wird festgestellt, daß die =CH-Bande bei 0,87 μ durch Temp.-Erhöhung zu größeren Wellenlängen hin verschoben wird (8714 Å bei 20°, 8739 Å bei 300°). Bei 20° ist die =CH-Bande gegenüber der des Bzl. (8736 Å) nach kürzeren Wellenlängen verschoben; die OH-Gruppe spielt also gegenüber dem aromat. Kern eine elektronegative Rolle, während sie sich bei höherer Temp. elektropositiv betätigt. (C. R. hebdom. Séances Acad. Sci. 204. 1184–86. 19/4. 1937.) H. ERBE.

J. J. Fox und A. E. Martin, *Untersuchungen der Ultrarotabsorption einiger Hydroxylgruppen enthaltende Verbindungen im Gebiet von 3 μ .* (Vgl. C. 1938. I. 860.) Substanzen mit OH-Gruppen im Mol. haben eine scharfe Absorptionsbande bei 2,75 μ u. eine weitere bei 3 μ , die von ERRERA als „Assoziationsbande“ erkannt wurde. Vf. untersuchen den Einfl. der ganzen Mol.-Struktur auf die OH- u. CH-Banden. Zur Messung kamen folgende Substanzen, deren Absorptionskurven mitgeteilt werden: Phenol, Benzylalkohol, Diphenylcarbinol, Triphenylcarbinol, *n*-Butylalkohol, tert. Butylalkohol, Stearylalkohol u. Cetylalkohol; in den Lösungsmitteln: Tetrachlorkohlenstoff, Chloroform, Tetrachloräthylen u. Hexachloräthan. (Die Lage der Bandenmaxima ist auf $\pm 0,001 \mu$ genau bestimmt, die Auflsg. liefert noch Teilstrukturen im Abstand 2 cm^{-1} .) — Für die OH-Banden ergibt sich: Bei der Unters. von Phenol in Tetrachlorkohlenstoff ist bei geringer Konz. die Bande 2,95 μ kaum angedeutet, während die Bande 2,769 μ schon deutlich ausgeprägt ist. Die Intensität der Bande 2,95 ist proportional der Anzahl der Moll., die zur Bande 2,769 keinen Beitrag liefern. Bei mittleren Konz. herrscht Gleichgewicht zwischen einfachen u. „doppelten“ Phenolmoll., die zwischen ihnen herrschenden Kräfte werden im Sinne der LONDONSchen Theorie diskutiert. In verschied. unpolaren Lösungsmitteln ist die Assoziation nahezu

gleich, während sie in Chloroform erheblich geringer ist. Werden die Moll. nach der Reihe PhOH , PhCH_2OH , Ph_2CHOH u. Ph_3COH komplexer, so nimmt in jedem Lösungsm. der Assoziationsgrad ab. Die Bande 2,769 ändert sich von Substanz zu Substanz wenig, ihre Wellenlänge nimmt etwas zu im Sinne der Reihe PhCH_2OH , Ph_2CHOH , u. Ph_3COH ; geht man von *Tetrachlorkohlenstoff* als Lösungsm. zum *Chloroform*, so steigt ihre Wellenlänge gleichfalls an. — Für die CH-Banden ergab sich: Die einzelne CH-Gruppe im Diphenylcarbinol bewirkt eine scharfe Bande bei 3,479 μ , im *Benzylalkohol* mit zwei CH-Bindungen spaltet sie in zwei Komponenten von annähernd gleicher Intensität — 3,477 μ u. 3,40 μ auf, u. in Substanzen mit der Gruppe $=\text{CH}_3-$ in drei Komponenten 3,48 μ , 3,40 μ u. 3,36 μ , von denen die letzte die intensivste ist. Ihre Lage ändert sich von Verb. zu Verb. wenig, dagegen variieren die relativen Intensitäten beachtlich. Vor allem weicht das *Phenol* von den übrigen arom. Alkoholen stark ab, was darauf zurückgeführt wird, daß der hier am gleichen C-Atom gebundene Phenylrest die CH-Schwingung stark beeinflusst. Tritt zwischen beide eine CH_2 -Gruppe, so verschwindet dieser Einfluß. Aus Lage u. Intensität der CH-Bande bzw. Banden zusammen mit der der OH-Banden ist daher eine Identifizierung unter Umständen möglich. (Proc. Roy. Soc. [London]. Ser. A 162. 419—41. 1/10. 1937.)

PRUCKNER.

Jean Lecomte, *Infrarotabsorptionsspektren mono- und disubstituierter Benzol-derivate*. *Symmetrie des Benzols*. Bei Frequenzen zwischen 1350 u. 500 cm^{-1} werden die Absorptionsspektren von etwa 20 monosubstituierten u. rund 100 disubstituierten Bzl.-Deriv. mit CHO -, NH_2 -, OCH_3 -, OH -, F -, CH_3 -, CN -, Cl -, Br -, NO_2 - u. J-Gruppen als Substituenten untersucht. In dem untersuchten Bereich verhalten sich die Substituenten, abgesehen von einer Schwingung des NO_2 - zwischen 1300 u. 1350 cm^{-1} , des OCH_3 - gegen 1020 cm^{-1} , sowie des $\text{C}_6\text{H}_5-\text{CO}-$ zwischen 630 u. 675 cm^{-1} , in erster Näherung wie Punktmassen. In der angegebenen Reihenfolge der Gruppen wird eine Verschiebung gewisser Banden nach schwächeren Frequenzen hin beobachtet. CHO , NH_2 , OCH_3 , OH u. CH_3 erscheinen als ziemlich äquivalent. Die wichtigsten beobachteten Banden werden unter Zusatz des Einfl. des oder der Substituenten mitgeteilt. Abgesehen von einer Bande der p-Deriv. zwischen 785 u. 845 cm^{-1} scheint zwischen Infrarotabsorption u. RAMAN-Linien keinerlei Beziehung zu bestehen. Für die o-, m- u. p-Deriv. gibt es zwischen 975 u. 1075 cm^{-1} ein oder zwei Bereiche mit starker Absorption, in denen der Einfl. der Substituenten gering ist. Allg. wird ein Parallelismus zwischen RAMAN- u. Ultrarotspektren bei mono- u. o- u. m-disubstituierten Bzl.-Deriv. angenommen, u. daraus wird auf tri- oder hexagonale Symmetrie des Bzl.-Mol. geschlossen. Für p-Deriv. wird nach dem KÉKULÉschen Modell analog die Symmetrie C_{1h} erwartet, was aber nach den Verss. nicht der Fall ist; diese sprechen für eine hexagonale Symmetrie des C_6H_5 -Mol.; den p-Deriv. kommt danach die Symmetrie D_{2h} zu, bei der nur die Hälfte der Schwingungsarten zur Entstehung von RAMAN-Linien oder infraroten Banden Veranlassung geben kann, u. bei der zwischen beiden Erscheinungen keinerlei Beziehung besteht. (C. R. hebdom. Séances Acad. Sci. 204. 1186 bis 1189. 19/4. 1937.)

H. ERBE.

Forrest F. Cleveland und **M. J. Murray**, *Das Ramanspektrum des Di-n-Butyläthers und des Äthyladipats*. Es werden die Ramanspektren von Di-n-butyläther u. von Äthyladipat mitgeteilt. Die Verbreiterung bzw. Aufspaltung der Linie 2929 cm^{-1} des Di-n-butyläthers wird durch eine Resonanzaufspaltung (FERMI) infolge einer Wechselwrkg. der C-H-Grundschiwingung mit dem ersten Oberton der $-\text{CH}_2-$ -Frequenz gedeutet. Die Frequenz 2880 cm^{-1} im Spektr. des Äthyladipats liegt tiefer als bei anderen ähnlichen Verbindungen. Die letzte Bande besteht hier im Gegensatz zu anderen ähnlichen Verbb. anstatt aus zwei aus drei Frequenzen 2880, 2942, 2984 cm^{-1} , wahrscheinlich ebenfalls infolge einer Resonanzaufspaltung. Die für die $\text{O}=\text{C}-\text{O}$ -Gruppe charakterist. Frequenzen haben bei der letzteren Verb. die folgenden Werte: 604, 1040, 1740 cm^{-1} . (J. chem. Physics 5. 752. Sept. 1937. Berkeley, Univ. of California, Dep. of Chem.)

FEHÉR.

R. C. Lord jr., *Ramanspektrum von Benzol- d_6* . Unter Bezugnahme auf die experimentellen Unterss. von WOOD (C. 1937. I. 4627) über das Ramanspektr. des *Deuterobenzol* setzt Vf. auseinander, daß die beiden von WOOD bei 3052 u. 3108 cm^{-1} beobachteten Linien nicht dem C_6D_6 , sondern dem $\text{C}_6\text{D}_5\text{H}$ zuzuordnen sind. In einer Tabelle sind die Spektren des C_6D_6 u. C_6H_6 zusammengestellt. (J. chem. Physics 4. 82—83. Baltimore, Univ., Departm. of Chem.)

GOTTFRIED.

Charles F. Squire, *Die diamagnetische Anisotropie eines aromatischen Moleküls*. Eine Erklärung der magnet. Anisotropie diamagnet. arom. Verbb. wurde mit den Hilfsmitteln der Quantentheorie von LONDON (C. 1938. I. 293) gegeben. Vf. wendet die LONDONSche Theorie auf größere arom. Moll. (7 Benzolringe) an u. vergleicht seine Ergebnisse mit den Ergebnissen von PAULING (C. 1937. I. 838), die auf halbklass. Grundlage berechnet wurden. Die Theorie von PAULING fordert für große arom. Moll. eine erhebliche größere magnet. Anisotropie als die LONDONSche Theorie. Diese berechnet mit wachsender Größe der Moll. nur eine ganz geringe Zunahme der magnet. Anisotropie. Eine Entscheidung zwischen den beiden Theorien ist noch nicht möglich, da die Anisotropie noch nicht gemessen worden ist. (C. R. hebd. Séances Acad. Sci. 206. 665—67. 28/2. 1938. Paris, Bellevue, Labor. du Grand Electroaimant.) FAHLENBRACH.

Paul Nylen, *Die Basenstärke der Amin- und Phosphinoxyde*. Aus potentiometr. Messungen bei 20° berechnet Vf. folgende Werte des Logarithmus der thermodynam. Dissoziationskonstante (pK_A): *Trimethylaminoxid* 4,65; *Triäthylaminoxid* 5,13; *Dimethylanilinoxid* 4,21; *Diäthylanilinoxid* 4,53; *Dimethyl-o-toluidinoxid* 4,78; *Dimethyl-p-toluidinoxid* 4,32. Ein Vgl. der Stärke der Aminoxyde mit der der entsprechenden Amine zeigt, daß die Aminoxyde durchweg schwächere Basen sind. Einführung von Äthyl- statt Methylgruppe erhöht pK_A , Ersatz von Methyl- durch Phenylrest erniedrigt sie. Derartige Einflüsse der Substitution machen sich jedoch bei den Aminen stärker bemerkbar als bei den Oxyden. — Bei *Trimethyl-* u. *Triäthylphosphinoxyd* können, im Gegensatz zu anderen Autoren, überhaupt keine bas. Eigg. festgestellt werden. (Tidsskr. Kjem. Bergves. 18. 48—50. 3/3. 1938. Norges Tekniske Høiskole.) H. ERBE.

W. R. Maxwell und J. R. Partington, *Die Dissoziationskonstanten einiger mehrbasischer Säuren*. III. (II. vgl. C. 1937. I. 4085.) Bei einer Ionenstärke von $\mu = 0,03$ werden folgende thermodynam. Dissoziationskonstanten bestimmt: *Benzoesäure* (I) $k_1 = 6,8 \cdot 10^{-5}$; *Isophthalsäure* (II) $k_1 = 3,5 \cdot 10^{-4}$, $k_2 = 3,5 \cdot 10^{-5}$; *Trimesinsäure* (III) $k_1 = 7,5 \cdot 10^{-4}$, $k_2 = 1,28 \cdot 10^{-4}$, $k_3 = 2,0 \cdot 10^{-5}$; *Phthalsäure* (IV) $k_1 = 1,05 \cdot 10^{-3}$, $k_2 = 5,2 \cdot 10^{-6}$; *Trimellitsäure* (V) $k_1 = 3,0 \cdot 10^{-3}$, $k_2 = 1,45 \cdot 10^{-4}$, $k_3 = 6,3 \cdot 10^{-6}$; *Pyromellitsäure* (VI) $k_1 = 1,20 \cdot 10^{-2}$, $k_2 = 1,34 \cdot 10^{-3}$, $k_3 = 3,2 \cdot 10^{-4}$, $k_4 = 2,35 \cdot 10^{-6}$; *Hemimellitsäure* (VII) $k_1 = 1,60 \cdot 10^{-3}$, $k_2 = 6,3 \cdot 10^{-5}$, $k_3 = 1,35 \cdot 10^{-6}$; *Prehnitsäure* (VIII) $k_1 = 4,2 \cdot 10^{-3}$, $k_2 = 3,1 \cdot 10^{-4}$, $k_3 = 3,6 \cdot 10^{-5}$, $k_4 = 1,55 \cdot 10^{-6}$; *Mellophansäure* (IX) $k_1 = 8,8 \cdot 10^{-3}$, $k_2 = 5,6 \cdot 10^{-4}$, $k_3 = 1,87 \cdot 10^{-5}$, $k_4 = 6,1 \cdot 10^{-7}$; *Benzolpentacarbonsäure* (X) $k_1 = 1,60 \cdot 10^{-2}$, $k_2 = 1,85 \cdot 10^{-3}$, $k_3 = 1,08 \cdot 10^{-4}$, $k_4 = 5,6 \cdot 10^{-6}$, $k_5 = 3,5 \cdot 10^{-7}$; *Mellitsäure* (XI) $k_1 = 4,0 \cdot 10^{-2}$, $k_2 = 6,4 \cdot 10^{-3}$, $k_3 = 4,9 \cdot 10^{-4}$, $k_4 = 1,65 \cdot 10^{-5}$, $k_5 = 1,28 \cdot 10^{-6}$, $k_6 = 1,10 \cdot 10^{-7}$. — Die Beziehungen zwischen den Gesamtdissoziationskonstanten k_g u. den Partialwerten k_p wird theoret. untersucht. Es folgt, daß der k_g -Wert einer n-bas. Säure stets kleiner ist als irgendeine der partialen n-ten Konstanten. Die statist. Behandlung der k -Werte der Säuren führt zu den Reihen: k_1 (XI) : k_1 (X) : k_1 (IX) : k_1 (VIII) : k_1 (VI) : k_1 (VII) : k_1 (V) : k_1 (III) : k_1 (IV) : k_1 (II) : k_1 (I) = 6 : 5 : 4 : 4 : 4 : 3 : 3 : 3 : 2 : 2 : 1 u. k_2 (I) : k_2 (II) : k_2 (IV) : k_2 (III) : k_2 (V) : k_2 (VII) : k_2 (VI) : k_2 (VIII) : k_2 (IX) : k_2 (IX) : k_2 (XI) = 6 : 3 : 3 : 2 : 2 : 2 : 1 $\frac{1}{2}$: 1 $\frac{1}{2}$: 1 $\frac{1}{5}$: 1, von denen die beobachteten beträchtlich abweichen. Der Grund dafür liegt einmal in der Promotorwrkg. undissoziierter Carboxylgruppen u. andererseits in hindernden Wirkungen bereits ionisierter Carboxyle. Der letztere Effekt ist eine Funktion der Zahl der ionisierten Gruppen u. ihres Abstandes von dem betrachteten dissoziierenden Carboxyl. Weniger eindeutig liegen die Verhältnisse bei dem Einfl. unveränderter Carboxyle. Thermodynam. Betrachtungen lassen erkennen, daß hier elektromere Effekte, äußere gegenseitige Einw. von Carboxylen, z. B. Dipolwechselwrkg. u. Solvatationseffekte eine Rolle spielen. (Trans. Faraday Soc. 33. 670—78. Mai 1937. London, Univ.) H. ERBE.

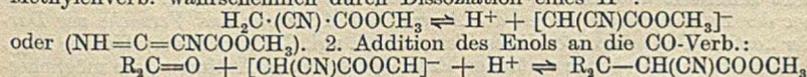
R. N. Evans und J. E. Davenport, *Potentiometrische Titration von Säuren in Mischungen von n-Butanol und Wasser*. (Vgl. C. 1937. I. 5086.) Vff. führen potentiometr. Titrations von Pikrin- u. Benzoesäure in W.-n-Butanolsgg., gesätt. mit Kalium-pikrat, durch. Sie verwenden im wesentlichen folgende Kette: 0,1-n. Kalomel (wss.) / Lsg. X / Glas / Lsg. X / 0,1-n. Kalomel (wss.). Die Konz. der Säuren beträgt $0,45 \cdot 10^{-4}$ molar. Der W.-Geh. der Lsgg. variiert zwischen 100% u. Spuren. Die bei den Titrations auftretenden Besonderheiten werden diskutiert. Es tritt deutlich in Erscheinung, wie sich die relative Stärke von Säuren ändert, wenn der Charakter des Lösungsm. variiert wird. (J. Amer. chem. Soc. 59. 1920—22. 6/10. 1937. Brooklyn, N. Y., Brooklyn Edison Comp. Research Bureau.) STÜBER.

Sven G. Terjesen und Karl Sandved, *Über die Deutung von potentiometrischen Titrationskurven in sauren Lösungsmitteln*. Vff. behandeln die Titration einer in einem sauren Lösungsm. aufgelösten Base durch eine Säure. Es werden die Gleichungen für das auftretende Potential aufgestellt u. diskutiert u. ferner Daten für die relative Stärke verschied. Basen bei 25° in Propionsäure mitgeteilt, u. zwar für Acetanilid, Acetamid, Harnstoff, Acetoxim, o-Chloranilin, m-Chloranilin, Diäthylanilin u. Natriumpropionat. Die zu titrierenden Lsgg. waren 1-mol. an LiClO₄ u. die Titrationslsg. bestand aus HClO₄, die in Propionsäure aufgelöst war. Es werden die Werte für die Stärke der Basen, die aus dem linearen Teil der logarithm. Titrationskurven abgeleitet werden, verglichen mit den nach der Meth. von HALL (C. 1931. II. 204) erhaltenen. Die Abweichung der nach den beiden verschied. Methoden gewonnenen Daten voneinander ist um so größer, je größer *K_B* selbst ist. (Kong. Norske Vidensk. Selsk. Forhandl. 10. Nr. 32. 117—20. 1938. Oslo, Norges Tekniske Høiskole, Inst. for uorganisk kemi.) STÜBER.

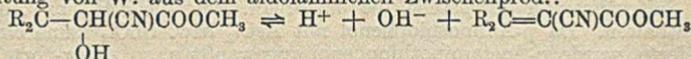
L. J. P. Keffler, *Homologie und Isomerie in langkettigen Verbindungen*. I. Eine thermochemische Studie der *n*-Alkylester der monoäthylischen Monocarbonsäuren der C₁₈-Reihe. Es werden die folgenden isothermen Verbrennungswärmen (kcal₁₅/Mol) gemessen: *Methyloleat* 2837,2; *Äthyloleat* 2988,2; *Propyloleat* 3146,2; *Butyloleat* 3302,3; *Methylelaidat* 2835,7; *Äthylelaidat* 2988,9; *Propylelaidat* 3144,7; *Butylelaidat* 3300,6; *Amyl-elaidat* 3456,5. Während das Energieinkrement für das Hinzutreten einer CH₂-Gruppe für die fl. Elaidate, wie auch für die freien Alkohole, recht konstant ist, ist dies bei den Oleaten in viel geringerem Maße der Fall. Die möglichen Gründe für diese Erscheinung werden besprochen. Die Umlagerungswärme für Methyl-, Propyl- u. Butyloleat in das Elaidat beträgt +1,6 ± 0,1 kcal/Mol, für die Äthylverb. dagegen -0,7 kcal/Mol. (J. phys. Chem. 41. 715—21. 1937. Liverpool, Univ.) H. ERBE.

D₂. Präparative organische Chemie. Naturstoffe.

Arthur C. Cope, *Kondensationsreaktionen*. I. Die Kondensation von Ketonen mit Cyanessigestern und der Mechanismus der Knoevenagelischen Reaktion. Es wird eine Serie von Alkylidencyanessigestern beschrieben, R₂C=C(CN)COOR, die durch Kondensation von einfachen Ketonen mit Cyanessigsäuremethylester dargestellt wurden. Für diese Rk., die als KNOEVENAGEL-Rk. aufgefaßt wird, sind schon verschied. Amine als Katalysator beschrieben. Vf. fand, daß die Ammonium- u. Aminsalze organ. Säuren (vgl. auch KUHN, BADSTÜBERN, GRUNDMANN, C. 1936. I. 2071) bessere Katalysatoren als die freien Basen sind. Mit Acetamid in essigsaurer Lsg. wird, wenn das bei der Rk. gebildete W. dauernd entfernt wird, eine Ausbeute von 80—90% an ungesätt. Ester erreicht. Der Mechanismus der Rk. wird als 3-stufig angesehen: 1. Enolisierung der Methylenverb. wahrscheinlich durch Dissoziation eines H⁺:



3. Abspaltung von W. aus dem aldolähnlichen Zwischenprod.:



Die katalyt. Wrkg. der Salze von Basen wird erklärt durch ihre Fähigkeit als Base (Rk. 1: Aufnahme von H⁺) u. als Säure (Rk. 3: Abgabe von H⁺) zu reagieren. Rk. 2. wird von der Aktivität der CO-Gruppe bestimmt (vgl. auch BRÖNSTED, C. 1929. I. 188). Am besten erscheinen daher die relativ sauren Lsgg. schwacher Basen in Essigsäure. Der Grad der Katalysatoraktivität wird noch von der Zahl der H-Atome bestimmt, die als Protonen abgegeben werden können. Obwohl Triäthylaminacetat saurer ist als Piperidinacetat, ist letzteres doch der bessere Katalysator.

Versuche. *Methylester*: *Isopropylidencyanessigester*, C₇H₉O₂N. Aceton, Cyanessigsäuremethylester, Katalysator in Eisessiglsg. stehen gelassen, dann im Ölbad bei 125°. Ausbeute mit Acetamidacetat: 30%. Kp.₉ 99—101°, n_D²⁵ = 1,4696, d₄²⁵ = 1,0632. — *1-Methylpropylidencyanessigester*, C₈H₁₁O₂N. Darst. wie vorstehend. Kp.₉ 105—106°, n_D²⁵ = 1,4705, d₄²⁵ = 1,0344, Ausbeute: 40%. — *1-Methyläthylidencyanessigester*, C₉H₁₃O₂N. Kp.₉ 116—118°, n_D²⁵ = 1,4700, d₄²⁵ = 1,0115, Ausbeute 73%. — *1-Äthylpropylidencyanessigester*, C₉H₁₃O₂N. Kp.₉ 112—114°, n_D²⁵ = 1,4708, d₄²⁵ = 1,0130, Ausbeute: 64%. — *1,3-Dimethylbutylidencyanessigester*, C₁₀H₁₅O₂N. Kp.₉ 119—123°,

$n_D^{25} = 1,4696$, $d^{25} = 0,9928$, Ausbeute: 76%. *1-Methylhexylidencyanessigester*, $C_{11}H_{17}O_2N$. Kp., 139—141°, $n_D^{25} = 1,4700$, $d^{25} = 0,9795$, Ausbeute: 91%. — *1-Propylbutylidencyanessigester*, $C_{11}H_{17}O_2N$. Kp., 129—130°, $n_D^{25} = 1,4701$, $d^{25} = 0,9779$, Ausbeute: 73%. — *1-Methylheptylidencyanessigester*, $C_{12}H_{19}O_2N$. Kp., 149—152°, $n_D^{25} = 1,4690$, $d^{25} = 0,9671$, Ausbeute: 90%. — *Cyclopentylidencyanessigester*, $C_9H_{11}O_2N$. Kp., 140—141°, F. 31°, $n_D^{25} = 1,5008$, $d^{25} = 1,1042$, Ausbeute: 72%. *Cyclohexylidencyanessigester*, $C_{10}H_{13}O_2N$. Kp., 146—147°, $n_D^{25} = 1,5035$, $d^{25} = 1,0850$, Ausbeute: 87%. — *Cyclohexylidencyanessigsäureäthylester*, $C_{11}H_{15}O_2N$. Kp., 150—151°, $n_D^{25} = 1,4950$, $d^{25} = 1,0521$, Ausbeute: 87%. (J. Amer. chem. Soc. 59. 2327 bis 2330. 6/11. 1937. Bryn Mawr, Penna.)

WALLENFELS.

M. S. Kondakowa und M. M. Katznelson, *Über die 1-Propyl-2-methylvaleriansäure und die 1,2-Dimethylcapronsäure*. Zum Vgl. mit aus Erdöl erhaltenen Säuren synthetisierten Vfl. *1-Propyl-2-methylvaleriansäure* u. *1,2-Dimethylcapronsäure*. Erstere wurde durch Einw. von sek. C_4H_9Br auf Na-Propylmalonester u. CO_2 -Abspaltung aus der durch Verseifung des entstandenen Diäthylesters erhaltenen Propyl-*sek.-butylmalonsäure*, letztere durch Einw. von CH_3J auf das Na-Deriv. des 2-Methylpentan-1,1-dicarbonensäurediäthylesters u. CO_2 -Abspaltung aus der durch Verseifung des Diäthylesters erhaltenen 2-Methylpentan-1-methyl-1,1-dicarbonensäure dargestellt.

Versuche. *Propyl-*sek.-butylmalonester**, aus Na-Propylmalonester mit sek.-Butylbromid am Rückfluß, erhalten wurden Fraktionen vom Kp. 220—235°, 235—245° u. 245—255°. — *Propyl-*sek.-butylmalonsäure**, durch Verseifen der am höchsten sd. Fraktion des vorigen mit alkoh. KOH, nach Ansäuern des ausgeschiedenen K-Salzes Krystalle aus Bzl., F. 134—136°; *Ag-Salz*. — *1-Propyl-2-methylvaleriansäure*, $C_9H_{18}O_2$, durch Erhitzen der vorigen bis zur Beendigung der CO_2 -Entw., Kp. 233—234°, $d^{18}_{18} = 0,9113$, $d^0_0 = 0,9254$; *Methylester*, $C_{10}H_{20}O_2$, aus dem *Ag-Salz* mit CH_3J in absol. Ä., Kp. 183—184°, $d^{18}_{18} = 0,8785$, $d^0_0 = 0,8929$; *Säurechlorid* mit PCl_3 , Kp. 97—100°; *Säureamid*, $C_9H_{19}ON$, aus dem Chlorid mit NH_3 in Bzl., Nadeln, F. 125°; *Säureanilid*, $C_{15}H_{23}ON$, entsprechend mit Anilin, Nadeln, F. 110—111°. — *2-Methylpentan-1-methyl-1,1-dicarbonensäurediäthylester*, aus dem Na-Deriv. des 2-Methylpentan-1,1-dicarbonensäurediäthylesters mit CH_3J , Dest. bei Kp. 20, lieferte Fraktionen, die bei 120—140° u. 140 bis 148° sd., durch wiederholte Dest. der 2. Fraktion bei 14 mm Fraktionen vom Kp. 120 bis 128° u. 128—132°; *freie Säure*, durch Verseifung der Fraktion vom Kp. 128—132°, aus Bzl., F. 139—140°; *Ag-Salz*. — *1,2-Dimethylcapronsäure*, $C_8H_{16}O_2$, aus voriger Säure, Kp. 223—224°, $d^{18}_{18} = 0,9236$, $d^0_0 = 0,9366$; *Ag-Salz*; *Methylester*, $C_9H_{18}O_2$, Kp. 175—176°; *Säurechlorid*, Kp. 25 80°; *Säureamid*, $C_8H_{17}ON$, Blättchen, F. 121°. (C. R. [Doklady] Acad. Sci. URSS [N. S.] 18. 271—74. 15/2. 1938. Moskau, Akademie der Wissenschaften der UdSSR.)

SCHICKE.

Robert Klement und Albert May, *Über Ester von Sulfosäuren*. II. Mitt. *Abkömmlinge der Ester der Sulfosäuren des Arsens und Antimons und Versuche zur Darstellung der „ortho“-Sulfosäureester dieser Elemente*. (I. vgl. C. 1936. I. 49.) Um die Eig. der in der 1. Mitt. beschriebenen einfachen Ester des Arsens u. Antimons, die möglicherweise chemotherapeut. verwertbar sind, zu verbessern, bes. ihre Empfindlichkeit gegen W. herabzusetzen u. sie gleichzeitig in W. lösl. zu machen, wurden Abkömmlinge der einfachen Sulfosäureester dargestellt, die im organ. Rest die NH_2 - bzw. die $\{COOH$ -Gruppe enthalten. Da p-Aminothiophenol mit $AsCl_3$ bzw. $SbCl_3$ keine einheitlichen Prodd. lieferte, wurde p-Acetaminothiophenol angewandt u. so *Arsen- bzw. Antimon-trimercaptoacetanilid* (I bzw. II) erhalten, die in den üblichen organ. Lösungsmitteln außer A. nur schwer lösl., jedoch in W. völlig beständig sind. Thiosalicylsäure reagierte mit $AsCl_3$ unter Bldg. von *Arsentrimercaptobenzoesäure* (III), die in $NaHCO_3$ Lsg. leicht lösl. ist u. aus dieser Lsg. durch verd. Säure unverändert abgeschieden wird. Die entsprechende Sb-Verb. konnte jedoch nicht erhalten werden, da stets ein oder sogar zwei Cl-Atome des $SbCl_3$ unsubstituiert blieben u. somit nur *Monochlorantimon-dimercaptobenzoesäure* (IV) u. *Dichlorantimonmonomercaptobenzoesäure* (V), letztere jedoch immer nur als Nebenprod., entstanden; beide Verb. sind infolge hydrolyt. Spaltung der Sb-Cl-Bindung in W. unbeständig, u. alle Verss. zum Ersatz des 3. Cl-Atoms gelangen nicht. Die von der I. G. FARBENINDUSTRIE ART.-GES., Werk Höchst, durchgeführte Prüfung der Präpp. auf ihre chemotherapeut. Wirksamkeit ergab, daß I u. III gegen verschied. Trypanosomenarten im Mäusevers. sehr giftig sind; sie unterscheiden sich dadurch, daß I gar keine therapeut. Eig. besitzt, während III eine schwach angedeutete Wrkg. bei Nagana aufweist. II ist von ähnlicher Wrkg., aber weniger giftig als Brechstein; es zeigt die bei Sb-Verb. bekannte Wrkg. auf Congolense.

Es ist giftiger, aber weniger wirksam als Antimosan u. unwirksam bei der Leishmania-infektion des Hamsters. Da in Verbb. mit fünfwertigem Sb die Giftigkeit stark herabgesetzt wird, wurde weiter versucht, neue Sulfosäureester des fünfwertigen As u. Sb darzustellen, u. zwar sollten hierzu die früher (l. c.) beschriebenen Triester Me(S·R)₃ am As bzw. Sb halogeniert u. die entstehenden Halogenverbb. mit Na-Mercaptiden in die „ortho“-Ester Me(S·R)₅ übergeführt werden. Behandlung von Sulfarsenig- bzw. Sulfantimonigsäure-p-tolyester mit Cl₂ bzw. Br ergab jedoch, daß die Sulfosäureester der dreiwertigen Elemente kein Halogen anlagern, sondern daß sie unter Bldg. des betreffenden Metall(III)-halogenids u. p,p'-Dityllydisulfids zerstört werden. Ein analoges Verh. des Sulfophosphorigsäurephenylesters beim Chlorieren wurde bereits von MICHAELIS u. LINKE (Ber. dtseh. chem. Ges. **40** [1907]. 3422) beobachtet. Es wurde schließlich versucht, „ortho“-Ester unmittelbar aus Pentahalogenid darzustellen, u. hierzu 1 Mol SbCl₅ mit 5 Mol Na-p-thiokresolat umgesetzt. Es entstand jedoch nicht die „ortho“-Verb., sondern das durch den Übergang von SbCl₅ in SbCl₃ abgegebene Cl oxydierte einen Teil des Na-p-thiokresolats zu p,p'-Dityllydisulfid, während der Rest sich mit SbCl₃ in bekannter Weise zum Sulfantimonigsäure-p-tolyester umsetzte. Obwohl sich bei entsprechenden Verss. mit PCl₅ ein abweichendes Verh. der Sulfosäureester des P gegenüber den entsprechenden Verbb. des As u. Sb ergab, ist sicher festzustellen, daß die Darst. von Estern der „ortho“-Sulfosäuren des P, As u. Sb unmöglich ist.

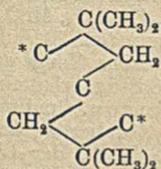
Versuche. *Arsentrimercaptoacetanilid* (I), C₂₄H₂₄O₃N₃S₃As, aus AsCl₃ mit Acetaminothiophenol in Bzl., dünne Nadeln aus A. durch Ausfällen mit W., F. 108 bis 111°. — *Antimontrimercaptoacetanilid*, C₂₄H₂₄O₃N₃S₃Sb, analog vorigem mit SbCl₃, gelbes Pulver aus A. durch Zusatz von W., F. 165—168° (unter Zers.). — *Arsentrimercaptobenzoesäure*, C₂₁H₁₅O₆S₃As, aus Thiosalicylsäure mit AsCl₃ in Bzl., aus A., F. 208—210°. — *Monochlorantimonidmercaptopbenzoesäure* (IV) u. *Dichlorantimonidmercaptopbenzoesäure* (V), aus SbCl₃ mit Thiosalicylsäure in Bzl., es schied sich zunächst nicht umgesetzte Thiosalicylsäure aus; aus dem Filtrat hiervon durch fraktionierte Krystallisation IV, C₁₄H₁₀O₄ClS₂Sb, schwach gelblicher hyroskop. Stoff, aus Bzl., F. 84—86°. Aus den Mutterlauge als Nebenprod. V, C₂H₅O₂Cl₂SSb, aus Chlf., F. 117 bis 120°. (Ber. dtseh. chem. Ges. **71**. 890—94. 6/4. 1938. Frankfurt a. Main, Univ.)

SCHICKE.

T. van der Linden, *Die Addition und die Additionsprodukte der Halogene und Benzenderivate*. IX. *Die Addition von Chlor an Nitrobenzen*. (VIII. vgl. C. 1938. I. 3767.) Bei Einw. von fl. Cl₂ auf Nitrobenzol im Einschlußrohr am Sonnenlicht findet einerseits Addition von Cl, andererseits Ersatz der NO₂-Gruppe durch Cl u. Addition von Cl an die gebildeten Halogenbenzole statt. Isoliert wurden: *1-Nitro-1,2,3,4,5,6-hexachlorcyclohexan*, C₆H₅O₂NCl₆, zu Stäbchen zusammengewachsene Rechtecke, F. 212 bis 213° u. ein Prod. vom F. 263°; letzteres erwies sich als β-p-Dichlorbenzolhexachlorid (β-1,1',2,3,4,4',5,6-Octachlorcyclohexan). Aus dem nach Abtrennen der Krystalle des vorigen verbleibenden rotbraunen Öl wurde nach Zers. mit methanol. NaOH ein Gemisch von Hexachlor- u. Pentachlorbenzol mit vielleicht auch noch symm. Tetrachlorbenzol isoliert, so daß in dem Öl deshalb auch Enneachlorcyclohexane u. vielleicht auch Heptachlorcyclohexane vorhanden sind. (Recueil Trav. chim. Pays-Bas **57**. 342—44. 15/10. 1938. Amsterdam, Univ.)

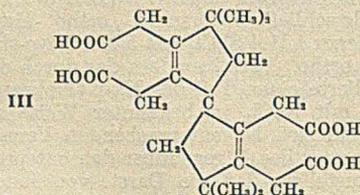
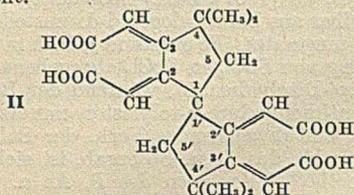
SCHICKE.

Wilson Baker und John C. Mc Gowan, *Kondensationsprodukte von Phenolen und Ketonen*. II. *Brenzocatehin und Aceton*. (I. vgl. C. 1935. I. 3664.) Vff. erbringen den strengen Beweis für die Struktur des l. c. beschriebenen, durch Kondensation von Brenzocatehin mit Aceton entstandenen *5,6,5',6'-Tetraoxy-3,3,3',3'-tetramethylbis-1,1'-spirohydrindens* (I). — Oxydation von I mit KMnO₄ u. Behandlung des Prod. mit Essigsäureanhydrid ergab in geringer Ausbeute *Phoronsäureanhydrid*, das in ähnlicher Weise auch aus dem sorgfältig gereinigten Tetraacetat von I entstand. Das beweist die Anwesenheit der nebenst. Gruppierung in I. Keines der 9 C-Atome der Gruppe —C(CH₃)₂·CH₂—C—CH₂·C(CH₃)₂— kann einem arom. Ring angehören; sie entstammen daher den 3 Mol Aceton, die in der Phoronkombination vorliegen. Die beiden C* müssen dagegen C-Atome der Phenolkerne sein, so daß damit I die Struktur eines Bis-1,1'-spirohydrindens zukommt. — Wurde I in wss. alkal. Lsg. an der Luft oxydiert, so entstand durch Aufnahme von 4 O-Atomen unter gleichzeitiger Öffnung u. ohne C-Verlust die Tetracarbonsäure II. Bei Oxydation mit



beider Phenolringe

KMnO₄ ergab II Phoronsäure (isoliert als Anhydrid), bei Red. mit Na-Amalgam III, das seinerseits beim Erhitzen 4 CO₂ verlor u. in IV überging. IV reagiert glatt mit 4 Atomen Br in Essigsäure, läßt sich dagegen auch unter Druck katalyt. nicht reduzieren. Diese Eigg. sind nur mit den in I angenommenen Stellungen der OH-Gruppen vereinbar. — Eine kristallograph. Unters. der dimorphen Formen des *Tetramethyläthers* von I (l. c.) wurde von H. M. POWELL durchgeführt. Einzelheiten im Original. — Eine weitere Mitt. über die Aufklärung der Struktur anderer Kondensationsprodd. von Aceton mit Phenolen wird angekündigt. Festgestellt wurde bereits, daß sowohl Hydrochinon als auch m-Kresol Derivv. des 4,4,4',4'-Tetramethylbis-2,2'-spirochromans ergeben, während mit Pyrogallol ein 3,3,3',3'-Tetramethylbis-1,1'-spirohydrinden entsteht.



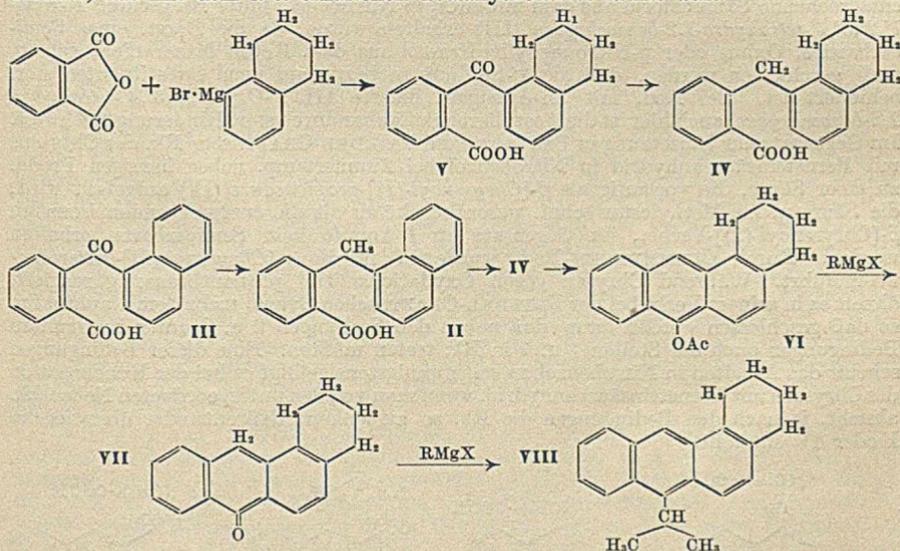
Versuche. Das bei Oxydation von I mit KMnO₄ (u. weiter wie oben beschrieben) erhaltene *Phoronsäureanhydrid*, C₁₁H₁₆O₄, wurde erst aus Leichtbenzin, Kp. 60—80°, dann aus solchem vom Kp. 80—100° umkryst. u. in langen flachen Prismen vom F. 128—129° erhalten. — Oxydation von I mit Luft in NaOH-Lsg. ergab 2,3,2',3'-*Tetra(carboxymethylen)-4,4,4',4'-tetramethylbis-1,1'-spirocyclopentan* (II), nach 3-maligem Umkrystallisieren aus 50%ig. wss. Essigsäure u. Trocken im Vakuum über KOH bei 100° schwach gelbes, mikrokrystallines Pulver, F. etwa 260° (unter CO₂-Entw.). *Ba-Salz*, leicht lösl. in kaltem W., kaum lösl. in heißem Wasser. Red. mit Na-Amalgam ergibt 4,4,4',4'-*Tetramethylbis-1,1'-spirocyclopentan-2,3,2',3'-tetraessigsäure* (III), aus wss. A. kleine hexagonale Platten, F. etwa 260° (Zers.). *Ca-Salz*, viel löslicher in kaltem W. als in heißem. *Tetramethylester*, C₂₅H₃₆O₈, geruchloses, gelbliches Öl, Kp._{0,53} 202°. *Tetraäthylester*, C₂₉H₄₄O₈, ebensolches Öl, Kp.₂ 243°. — 2,3,4,4,2',3',4',4'-*Octamethylbis-1,1'-spirocyclopentan* (IV), C₁₇H₂₈, Darst. durch Erhitzen von III. Fl. mit schwachem, etwas fettigem Geruch, Kp. 250°. — 4,7,4',7'-*Tetrabrom-5,6,5',6'-tetramethoxy-3,3,3',3'-tetramethylbis-1,1'-spirohydrinden*, C₂₅H₂₈O₄Br₄, Aus dem C. 1935. I. 3664 beschriebenen 4,7,4',7'-*Tetrabromderiv.*, C₂₁H₂₀O₄Br₄ u. (CH₃)₂SO₄ in CH₃OH (+ wss. KOH). Aus A. mkr. Nadeln, F. 205°. — In Analogie zu der Rk. von I mit Br (l. c.) liefert 5,6-*Dioxyhydrinden* (V) (F. nach scharfem Trocknen im Vakuum über CaCl₂ 114—115°) bei Behandlung mit einer Lsg. von Brom in Essigsäure 4,7-*Dibrom-5,6-dioxyhydrinden*, C₉H₈O₂Br₂; die anfangs sich ausscheidenden rhomb. Platten werden mit Tierkohle in verd. alkoh. Lsg. gekocht, mit W. gefällt, getrocknet u. aus Leichtbenzin kristallisiert. Prismen, F. 95° (nach vorherigem Erweichen). — 5,6-*Hydrindenchinon*, C₉H₈O₂. Aus V durch Behandlung mit wasserfreiem Na₂SO₄ u. Ag₂O in trockenem Ä. durch kurzes Kochen. Das Filtrat wird auf 1/3 seines Vol. eingedampft. Glänzende rote Nadeln, F. 87°, die in wenigen Stdn. dunkel wurden. (J. chem. Soc. [London] 1938. 347—53. März. Oxford, Univ., Dyson Perrins Labor.) PANGRITZ.

B. P. Fedorow und T. A. Aworowa, Die Untersuchungen auf dem Gebiete der Anthracenderivate. II. Die Untersuchung der Amidierungsreaktion des Natriumsalzes der 2-Sulfosäure des 9,10-Dichloranthracens. (I. vgl. C. 1936. II. 1538.) Die Unters. der Amidierungsrk. des Na-Salzes der 9,10-Dichloranthracen-2-sulfosäure in Ggw. verschied. Oxydationsmittel zu 2-Aminoanthrachinon (I), die über die Zwischenstufe des Na-Salzes der Anthrachinon-2-sulfosäure verläuft u. von der Bldg. von Anthron-2-sulfosäure (bis 25% der Ausbeute) begleitet wird, zeigte, daß die Oxydationsmittel in abnehmender Wrkg.-Stärke (Ausbeute an I) in die Reihenfolge CuO, K₂Cr₂O₇, MnO₂, Na₂HAsO₄, Ba(NO₃)₂ eingeordnet werden können; die größte Ausbeute (ca. 74% I) wird beim Anwenden von CuO (50—60% der Theorie), 190—200°, 20-fache Menge an (32%ig.) NH₃ bezogen auf die angewandte Sulfosäure, innerhalb 15—20 Stdn. erhalten; eine Zugabe von NH₄NO₃ zu CuO u. KClO₃ wirken auf die Ausbeute u. Qualität von I ungünstig; der negative Einfl. von NH₄Cl wird auch bei der Amidierung des Na-Salzes der Anthrachinon-2-sulfosäure beobachtet. Der negative Einfl. der Cl-Ionen auf die Amidierungsrk. führte zur Entw. eines neuen Verf. über die Isolierung der Anthrachinon-2-sulfosäure: eine Suspension der 9,10-Dichloranthracen-2-sulfosäure

in 10–15%ig. H₂SO₄ wird mit 32%ig. HNO₃ innerhalb 2–3 Stdn. am Rückflußkühler bis zum Kp. erhitzt, filtriert, mit Kreide neutralisiert, filtriert u. mit Sodalg. das Na-Salz der Anthrachinon-2-sulfosäure gefällt; dieses Salz wird dann bei 200° innerhalb von 10 Stdn. in Ggw. von CuO amidiert; die Ausbeute an I beträgt bis 83–84% gegenüber ca. 74% bei der direkten Amidierung des Dichlorides. (Chem. J. Ser. B. J. angew. Chem. [russ.: Chimitscheski Shurnal. Ser. B. Shurnal prikladnoi Chimii] 10. 1237–48. Juli 1937. Iwanowo, Chem.-techn. Inst.)

v. FÜNER.

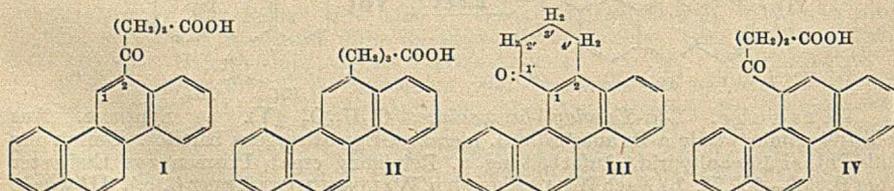
Louis F. Fieser und E. B. Hershberg, *1',2',3',4'-Tetrahydro-10-isopropyl-1,2-benzanthracen*. Bei der Darst. von *10-Isopropyl-1,2-benzanthracen* (C. 1938. I. 2718) aus Isopropylmagnesiumchlorid u. 1,2-Benz-10-anthron (I) wurde in einem Falle ein Tetrahydroderiv. des erwarteten KW-stoffes erhalten. I war aus 2-(α -Naphthylmethyl)-benzoesäure (II), diese durch Druckhydrierung von 2-(α -Naphthoyl)-benzoesäure (III) gewonnen worden. Durch zu weitgehende Hydrierung ist also in einem Falle ein Ring mitred. worden. Diese *Tetrahydro-säure* konnte durch fraktionierte Krystallisation rein erhalten werden. Da aus ihr durch Cyclisierung u. Oxydation ein *Anthrachinonderiv.* gewonnen wird, kann ihr nur Formel IV zukommen. Die gleiche Säure werden erhalten, als man α -Tetralylmagnesiumchlorid mit Phthalsäureanhydrid umsetzte u. das Rk.-Prod. (V) der Red. mit Zn u. Alkali unterwarf. Es wird angenommen, daß WILLSTÄTTER u. WALDSCHMIDT-LEITZ die Säuren IV u. V, die sie für Dihydrosäuren hielten, bereits in Händen hatten (C. 1921. III. 786). Die Säure IV wurde mit Zn in Acetanhydrid zum *Enolacetat* VI cyclisiert u. zum Anthron (VII) verseift. Aus diesem wurde mit Isopropylmagnesiumchlorid *1',2',3',4'-Tetrahydro-10-isopropyl-1,2-benzanthracen* (VIII) bereitet, das mit dem l. c. erhaltenen Tetrahydroderiv. ident. war.



Versuche. 2-(α -Tetraloyl)-benzoesäure, C₁₈H₁₆O₃ (V). a) Synthese. Aus α -Tetralylamin wurde α -Bromtetralin u. hieraus Grignardreagens bereitet. Umsetzung mit Phthalsäureanhydrid, Aufarbeitung u. Reinigung ergab Prismen aus Essigester vom F. 207–207,5°. b) Nach WILLSTÄTTER u. WALDSCHMIDT-LEITZ (l. c.). III wurde mit ADAMS-Katalysator, der mit Ferrochloridlg. aktiviert war, u. H₂ geschüttelt. Aufnahme von 1,66 Mol H₂. Nach dem Umkrystallisieren F. 206,5–207,5°. Keine Erniedrigung mit synthet. Produkt. — 2-(α -Tetralylmethyl)-benzoesäure, C₁₈H₁₈O₂ (IV). a) Isolierung als Nebenprodukt. Hydrierung von III mit Kupferchromit (37-KAF) als Katalysator unter Druck. Durch häufiges Umkrystallisieren aus Methanol u. Bzl.-Lg. F. 163–163,5°. b) Durch Red. von V mit Zn u. Alkali. Erhitzen mit Zn-Staub u. 2-n. NaOH, 5 Stdn. auf 100°. F. 166–166,5°. Keine Erniedrigung mit nach a) erhaltenem Produkt. c) Durch Hydrierung von V mit 37-KAF-Katalysator unter Druck. F. 164,5–165,5°. d) Nach WILLSTÄTTER u. WALDSCHMIDT-LEITZ durch Hydrierung von 2-(α -Naphthylmethyl)-benzoesäure mit ADAMS-Katalysator in Eisessig.

F. 164—164,5°. — 1',2',3',4'-Tetrahydro-1,2-benzanthranyl-10-acetat, C₂₀H₁₈O₂ (VI). Durch Cyclisierung von IV mit ZnCl₂ in Eisessig-Acetanhydrid. F. 116—118°. — 1',2',3',4'-Tetrahydro-1,2-benz-10-anthron, C₁₈H₁₆O (VII). Durch 1-std. Erhitzen mit einer Grignardlsg. von n-Butylbromid in Äther. Das Enol ketonisiert sogleich. F. 181 bis 182°. — 1',2',3',4'-Tetrahydro-1,2-benzanthrachinon, C₁₈H₁₄O₂. Durch Oxydation von VII mit CrO₃. F. 157,5—158,5°. — 1',2',3',4'-Tetrahydro-10-isopropyl-1,2-benzanthracen, C₂₁H₂₂ (VIII). Durch Versetzen einer Grignardlsg. aus Isopropylbromid in Ä. mit VII. F. 81,9—82,5°. (J. Amer. chem. Soc. 59. 2331—35. 6/11. 1937. WALLENFELS.

Hans Beyer, *Über polycyclische Systeme*. I. Mitt. *Die Kondensation des Chrysens mit Bernsteinsäureanhydrid*. Über die FRIEDEL-CRAFTSSche Rk. des Chrysens mit Säureanhydriden oder Lactonen liegen bisher nur 2 Patentschriften (Schwz. P. 179 440; C. 1936. I. 2637, u. D. R. P. 652 912, C. 1938. I. 2064) vor; aus ihnen geht hervor, daß die Stellungen 2 u. 8 im Chrysen bei Umsetzungen in Ggw. von AlCl₃ am empfindlichsten sind. Nähere Unters. dieser Rk. unter Variation der Bedingungen ergab, daß die Verwend. des Lösungsm. u. die Rk.-Temp. von bes. Bedeutung sind. Kondensation von 1 Mol Chrysen u. 1 Mol Bernsteinsäureanhydrid in Ggw. von 2 Mol AlCl₃ in Bzl. bei Zimmertemp. lieferte in etwa 30—35% ig. Ausbeute β-[Chrysenoyl-(2)]-propionsäure (I), deren Ausbeute sich bei einer Rk.-Temp. von 30—40° auf 50—55% erhöhte; wurde jedoch bei 70—80° gearbeitet, so entstanden mehr harzige Prodd., die die Menge u. Reinheit der Säure herabsetzen u. ihre Isolierung erschweren. I lieferte kryst. Methyl- u. Äthylester u. ergab bei der Red. nach CLEMMENSEN bzw. ihres Semicarbazons nach WOLFF-KISHNER γ-[Chrysenyl-(2)]-buttersäure (II). Letztere lieferte mit PCl₅ das entsprechende Säurechlorid aus dem mit AlCl₃ in Nitrobenzol unter Ringschluß 1'-Keto-1',2',3',4'-tetrahydro-1,2-benzochrysen (III) erhalten wurde; da die Darst. eines Semicarbazons, Oxims oder p-Nitrophenylhydrazons aus dem Keton bisher nicht gelang, muß geschlossen werden, daß die 1'-Stellung in bezug auf neue Substituenten ster. behindert ist. Bei Red. mit Zn-Amalgam lieferte III 1'-Oxy-1',2',3',4'-tetrahydro-1,2-benzochrysen; auch hier ist die Acetylierung offenbar durch ster. Hinderung erschwert. Im Gegensatz zur Umsetzung in Bzl. führte die FRIEDEL-CRAFTSSche Rk. des Chrysens mit Bernsteinsäureanhydrid in Nitrobenzol bei Zimmertemp. neben harzigen Prodd. zu einer Säure, die vorläufig als β-[Chrysenoyl-(1)]-propionsäure (IV) aufgefaßt wird; die Säure u. ihr Methyl ester schm. wesentlich höher als die entsprechenden isomeren β-[Chrysenoyl-(2)]-Verbb., im Gegensatz zu I konnte kein Semicarbazon erhalten werden. Durch CLEMMENSEN-Red. wurde IV in die γ-[Chrysenyl-(1)]-buttersäure übergeführt. Während Chrysen gegen Oxydationsmittel phenanthrenartig reagiert, ähnelt es in seinem Verh. bei der FRIEDEL-CRAFTSSchen Synth. mehr dem Naphthalin, so daß geschlossen werden kann, daß neben den Stellungen 2 u. 8 unter bestimmten Bedingungen auch die Stellen 1 u. 7 in Rk. treten müßten. Eine dieser Bedingungen scheint das Arbeiten in Nitrobenzol zu sein; wenigstens gelingt es bei der Kondensation des Chrysens mit Bernsteinsäureanhydrid, wenn man von den untergeordneten Nebenrkk. absieht, je nach den Bedingungen die Rk. so zu lenken, daß entweder überwiegend I oder IV entsteht.



Versuche. β-[Chrysenoyl-(2)]-propionsäure (I), C₂₂H₁₆O₃, je 1/10 Mol Chrysen u. Bernsteinsäureanhydrid in 400 ccm Bzl. mit 2/10 Mol AlCl₃ etwa 5 Stdn. bei 35—40° gerührt, über Nacht stehen gelassen u. dann mit Eiswasser u. 12-n. HCl zersetzt, wobei nach Vertreiben des Bzl. mit W.-Dampf ein kryst. gelblicher Rest verblieb, der sofort abgesaugt wurde (aus dem Filtrat zuweilen β-Benzoylpropionsäure, F. 116—118°); der Rest wurde mit NaOH behandelt, das unlösl. Chrysen abgetrennt, u. die sich aus dem Filtrat in der Kälte abscheidenden Nadeln des Na-Salzes mit verd. HCl angesäuert, prismat. Nadelbüschel u. längliche 6-seitige Blättchen aus Eisessig, dann aus absol. A. u. Auskochen mit Bzl., F. 197—198° (unter Grünfärbung). Aus dem Filtrat des Na-Salzes wurde durch Ansäuern mit verd. HCl u. Krystallisation aus Eisessig ein unscharf

schm. Säuregemisch isoliert, aus dem nur wenig I rein gewonnen werden konnte. *Methylester*, $C_{23}H_{18}O_3$, mit methanol. HCl, Blättchen aus Methanol, F. 135—136°, im Vakuum, im Gegensatz zur Säure, sublimierbar; *Äthylester*, $C_{24}H_{20}O_3$, entsprechend dem *Methylester*, Blättchen aus absol. A., F. 105—106° (klar bei 107°); *Semicarbazon*, $C_{23}H_{19}O_3N_3$, in üblicher Weise, rhomb. Blättchen aus 70%_{ig}. Essigsäure, F. 237—239° (unter Aufschäumen u. Braunfärbung). — γ -[*Chrysenyl*-(2)]-*buttersäure* (II), $C_{22}H_{18}O_2$, durch CLEMMENSEN-Red. von I bzw. Red. ihres Semicarbazons nach WOLFF-KISNER, Lanzettenbüschel u. Blättchen aus Eisessig oder absol. A., F. 208—209°, im Hochvakuum sublimierbar; *Methylester*, $C_{23}H_{20}O_2$, glänzende Blättchen aus Methanol, Nadeln u. Spieße durch Sublimation im Hochvakuum, F. 125—126° (klar bei 127°). — *I'-Keto-I',2',3',4'-tetrahydro-1,2-benzochrysen* (III), $C_{22}H_{16}O$, vermischt mit PCl_5 in das Chlorid übergeführt u. dieses in Nitrobenzol mit $AlCl_3$ behandelt, nach Zers. u. Auskochen des nach Vertreiben des Nitrobenzol verbleibenden Rückstandes mit sd. Ä. u. heißer n-NaOH glänzende Prismen nach Sublimation im Hochvakuum u. Umlösen aus Bzl., F. 220—221°. — *I'-Oxy-I',2',3',4'-tetrahydro-1,2-benzochrysen*, $C_{22}H_{18}O$, durch CLEMMENSEN-Red. des vorigen, nach Sublimation im Hochvakuum u. Umlösen aus Äthylalkohol Prismenbüschel, F. 181—182°; Erhitzen mit Se auf 230—240° ergab nur wenig II. — β -[*Chrysenoyl*-(1)]-*propionsäure* (IV), $C_{22}H_{16}O_3$, aus Chrysen ($1/_{10}$ Mol) u. Bernsteinsäureanhydrid ($1/_{10}$ Mol) mit $AlCl_3$ ($2/_{10}$ Mol) in Nitrobenzol bei Zimmertemp., nach Zers. u. Vertreiben des Nitrobenzols wurde der Rückstand mit A., dann NaOH ausgezogen; aus der alkal. Lsg. nach Ansäuern einen teilweise kryst. Nd., der wiederholt mit Ä. ausgekocht wurde, bräunliche Blättchen aus Eisessig, Ä. oder Bzl. (+ Tierkohle), F. 221—223°; *Methylester*, $C_{23}H_{18}O_3$, wie oben, glänzende Blättchen aus Methanol, nach Sublimation im Hochvakuum F. 148—149°. — γ -[*Chrysenyl*-(1)]-*buttersäure*, $C_{22}H_{18}O_2$, aus voriger durch Red. nach CLEMMENSEN, nach Sublimation im Hochvakuum u. Umlösen aus Äthylalkohol Blättchen, F. 213—214°; *Methylester*, $C_{23}H_{20}O_2$, wie üblich, Blättchen aus Methanol, nach Sublimation im Hochvakuum F. 100—101° (Ber. dtsh. chem. Ges. 71. 915—22. 6/4. 1938. Berlin, Univ.) SCHICKE.

I. J. Rinkes, *Untersuchungen über Furan-derivate*. 5. Mitt. (4. vgl. C. 1932. I. 2469.) Die Synth. des β -Nitrofurans wurde, ausgehend von der 2-Methyl-3-nitrofuran-5-carbonsäure, auf zwei Wegen zu erreichen versucht. Es wurde zunächst der *Methylester* dieser Säure mit Benzaldehyd kondensiert, das Kondensationsprod. verseift u. decarboxyliert u. die entstandene ungesätt. Nitroverb. der Ozonisation unterworfen, nachdem im Falle des 5-Nitro-2-furfurylacrylsäureäthylesters durch Isolierung der 5-Nitrofuran-2-carbonsäure festgestellt wurde, daß die Oxydation wenigstens teilweise an der Seitenkettendoppelbindung erfolgt. Bei Ozonisation des 2-Styryl-3-nitrofurans wurde eine Andeutung erhalten, daß neben Benzaldehyd u. Benzoesäure auch 3-Nitrofuran-2-carbonsäure entstanden war, doch wurden diese Vers. nicht weitergeführt, da die Säure auf einfacherem Wege, durch Oxydation von 2-Methyl-3-nitrofuran mit $K_3[Fe(CN)_6]$ nach BROWN (vgl. C. 1938. I. 1580), erhältlich ist. Ihre Decarboxylierung lieferte β -Nitrofuran, F. 27°.

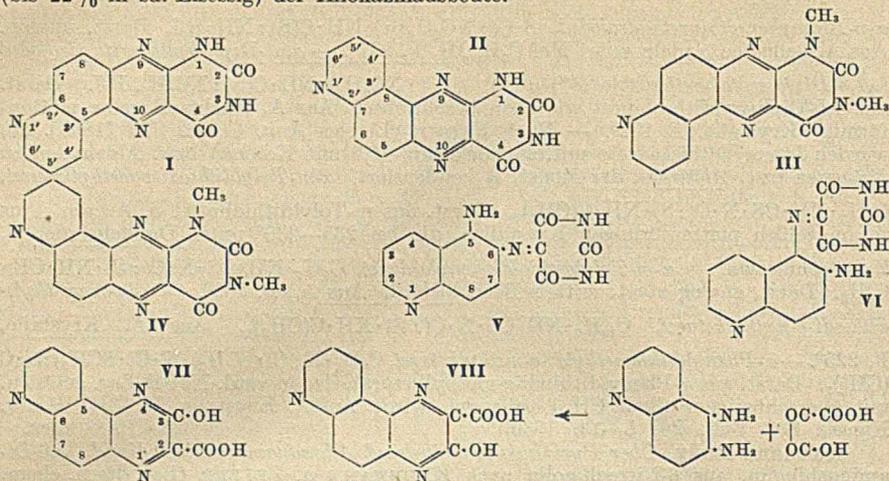
Versuche. 2-Methyl-3-nitrofuran, durch Decarboxylierung von 2-Methyl-3-nitrofuran-5-carbonsäure in Chinolin mit Kupferchromit K. A. F. bei 170°, Kp.₁₀ 79°, erstarrte bei 9,4°. — 3-Nitrofuran-2-carbonsäure, $C_5H_5O_5N$, durch Oxydation des vorigen mit wss. $K_3[Fe(CN)_6]$ + K-Acetat am Rückfluß, unverändertes Ausgangsmaterial wurde zwecks Wiedergewinnung durch Dampfdest. isoliert, licht gelbe Blättchen aus Bzl., F. 125°. — β -Nitrofuran, $C_4H_5O_3N$, aus vorigem durch Decarboxylierung wie oben, aus PAe. F. 27°. — 2-Styryl-3-nitrofuran-5-carbonsäure, aus dem *Methylester* (vgl. C. 1932. I. 2469) in Essigsäure mit verd. H_2SO_4 , kanariengelbes Krystallpulver aus Essigsäure oder besser Propionsäure, F. 237°. — 2-Styryl-3-nitrofuran, $C_{12}H_9O_3N$, durch Decarboxylierung des vorigen wie oben, braungelbe Nadelchen aus A., F. 135°. — Ozonisation des 5-Nitro-2-furfurylacrylsäureäthylesters in Äthylacetat lieferte neben einem nicht näher untersuchten Öl 5-Nitrofuran-2-carbonsäure, aus W., F. 184°. (Recueil Trav. chim. Pays-Bas 57. 390—94. 15/10. 1938. Amsterd., Chem. Lab. Amstel-veense Weg 1090.) SCHICKE.

H. G. Underwood und F. B. Dains, *Die Synthese von Pseudodithiobiureten und ihren Derivaten*. (Vgl. OLIN u. DAINS, C. 1930. II. 2772.) 1-Phenyl-4-thiomethyl-pseudodithiobiuret (I), $C_8H_9 \cdot NH \cdot CS \cdot NH \cdot C(SCH_3) : NH$. Darst. durch allmähliche Rk. von Methylisothioharnstoffsulfat, gelöst in W.-A. (1:1), bei 70° mit Phenylsenföhl nach Freisetzung der Base mit Na_2CO_3 -Lösung. Aus A. in guter Ausbeute prismenartige Krystalle vom F. 124°. Wird I in heißem A. gelöst, wss. KSH-Lsg. hinzugefügt u.

in alkoh. Lsg. mit J oxydierten. α -*m*-Tolylthiurethydrojodid, $C_9H_{10}N_2JS_2$. Darst. aus *m*-Tolylidithiobiuret. Aus heißem A. Krystallpulver mit 1 Mol C_2H_5OH , F. 194°. — α -*p*-Bromphenylthiurethydrojodid, $S \cdot C : (NC_6H_4Br) \cdot NH \cdot C(S) : NH \cdot HJ$, Darst. analog. Aus A. hellgelbe Nadeln mit 1 Mol C_2H_5OH , F. 237°. — α, α' -Diphenylthiurethydrojodid („1,5-Diphenylthiurethydrojodid“) (VI), $S \cdot C : (NC_6H_5) \cdot NH \cdot C(S) : NC_6H_5$, HJ. Darst. aus 1,5-Diphenylidithiobiuret wie oben beschrieben. Aus A. leuchtend gelbe plattenförmige Krystalle, F. 192°. — Nach FROMM (Liebigs Ann. Chem. 275 [1893]. 20) wurden ferner Dithiobiurete mittels trockenem HCl mit Ketonen bzw. Aldehyden zu *Ketureten* bzw. *Aldureten* der Konst. B kondensiert. α -*m*-Tolylidithiodi-*c*-methylketuret, $C_7H_7 \cdot NH \cdot CS \cdot N \cdot C : (S) \cdot NH \cdot C(CH_3)_2$. Darst. aus *m*-Tolylidithiobiuret u. Aceton. Aus A. in weißen plattenförmigen Krystallen, die bei 235–236° unter Dunkelwerden u. Zers. schmelzen. — α -*m*-Tolylidithio-*c*-phenylalduret, $C_7H_7 \cdot NH \cdot CS \cdot N \cdot C : (S) \cdot NH \cdot CH \cdot C_6H_5$. Darst. analog vorst. mittels Benzaldehyd. Aus A., F. 189°. — α -(α -Naphthyl)-dithiodi-*c*-methylketuret, $C_{10}H_7 \cdot NH \cdot CS \cdot N \cdot C : (S) \cdot NH \cdot C(CH_3)_2$. Aus A. Krystalle, F. 225°. — α -Phenylidithiomethyl-di-*c*-methylketuret, $C_6H_5 \cdot N : C : (SCH_3) \cdot N \cdot C : (SCH_3) \cdot N \cdot C(CH_3)_2$. Darst. aus α -Phenylidithiodi-*c*-methylketuret, das in verd. NaOH-Lsg. gelöst u. mit überschüssigem alkoh. CH_3J behandelt wird. Aus A. Krystalle, F. 134°. (Univ. Kansas Sci. Bull. 24. 5–14. 1936.) PANGRITZ.

Hermann Rudy, *Über Pyridinoalloxazine und Alloxaminochinolyimid*. 5,6-Diaminochinolin, aus 6-Nitrochinolin nach KAUFMANN u. ZELLER (Ber. dtsh. chem. Ges. 50 [1917]. 1626) dargestellt (dabei wurde für 5,6-Diaminochinolin F. 150 statt 95° gefunden), bildete mit Alloxan in salzsaurer Lsg. ein Alloxazin. Unter der Voraussetzung, daß das Ring-N-Atom des Chinolins keinen richtenden Einfl. auf die Kondensation hat, ist die Bldg. zweier isomerer Verb., I u. II, möglich. Da das Rk.-Prod. keinen definierten F. zeigte, wurde eine Fraktionierung unterlassen. Bei der Kondensation von 5,6-Diaminochinolin mit Dimethylalloxan dagegen wurden 2 Isomere, entsprechend III u. IV, gefaßt. In neutraler Lsg. entstand nur ein Dimethylpyridinoalloxazin (F. 375°), in mineral-saurer Lsg. neben diesem noch in untergeordneter Menge ein zweites vom F. 264°. Das Ring-N-Atom des Chinolins hat also einen deutlich richtenden Einfl., der durch Mineralsäuren zum Teil paralyisiert wird. Eine Zuordnung der beiden Verb. zu III u. IV ist vorläufig nicht möglich. Aus Monomethylalloxan u. 5,6-Diaminochinolin könnten theoret. 4 Isomere entstehen. Ihre Isolierung wurde jedoch nicht versucht. Es wurden lediglich 2 Fraktionen erhalten, die nach Ansicht des Vf. kaum als einheitlich zu betrachten sind. Die allg. Eigg. der Pyridinoalloxazine stimmen mit denen der sich von isocycl. o-Diaminen ableitenden Alloxazine weitgehend überein. So bildeten die Pyridinoalloxazine mit freier NH-Gruppe im Alloxankern tiefgelbe, im UV-Licht grüngelb fluoreszierende Alkalisalze. In sehr schwachem Alkali, NH_3 oder wss. Pyridin zeigten sie am Tageslicht eine grüne Fluoreszenz. Bei der Red. mit Zn u. HCl entstand bei allen Pyridinoalloxazinen eine rote, radikalartige Zwischenstufe. Hydrosulfit in neutraler Lsg. verursachte reversible Reduktion. Gegen sd. Alkali erwiesen sich die Pyridinoalloxazine als sehr beständig. Bei der Kondensation von Alloxan mit 5,6-Diaminochinolin in neutraler Lsg. bei Zimmertemp. entstand ein tiefgelbes Alloxaminochinolyimid (V bzw. VI). Seine Lsg. zeigte im UV-Licht grüngelbe Fluoreszenz, die durch Säure oder Lauge gelöst wurde. In Na_2CO_3 -Lsg. war die auch bei Tageslicht sichtbare Fluoreszenz blaugrün. Konz. H_2SO_4 löste die Verb. mit tief ockergelber Farbe, während die Pyridinoalloxazine nur schwach grüngelbe Lsgg. bildeten. Bei der Red. mit Zn u. HCl lieferte V bzw. VI eine burgunderrote Zwischenstufe. Durch Kochen mit NaOH wurde V bzw. VI zu VII bzw. VIII abgebaut. Fluoreszenz von VII bzw. VIII im UV-Licht: Neutral blau; mineral-saurer gelb. Natronlauge verursachte Fluoreszenzlöschung. Red. mit Zn u. HCl führte über eine dunkelrote Zwischenstufe. Fraktionierungsverss. an V bzw. VI u. VII bzw. VIII hatten keinen Erfolg. Nach Ansicht des Vf. liegen wahrscheinlich VI u. VIII vor. Auch hier also richtender Einfl. des Ring-N-Atoms. VIII ließ sich aus 5,6-Diaminochinolin u. Mesoxalsäure synthet. aufbauen. Nach KÜHLING (Ber. dtsh. chem. Ges. 24 [1891]. 2363) bilden sich die tricycl. Alloxazine allg. mit den mineral-sauren Salzen der o-Diamine, während in neutraler Lsg. nach HINSBERG (Liebigs Ann. Chem. 292 [1893]. 247) bicycl. Verb. entstehen. Vf. konnte zeigen, daß auch in neutraler Lsg. geringe (0,3–0,5%) Alloxazinbldg. eintritt, kenntlich an der gelbgrünen Fluoreszenz

der alkal. Lsg. im UV-Licht. Temp.-Steigerung verursacht eine wesentliche Steigerung (bis 22^o/₀ in sd. Eisessig) der Alloxazinausbeute.



Versuche. 5,6-Diaminochinolin, $C_9H_9N_3$, 6-Nitrochinolin wurde mit Pd-CaCO₃ katalyt. zum 6-Aminochinolin red., Ausbeute 85,5^o/₀. Die Aminoverb. wurde in Pyridin mit p-Toluolsulfochlorid umgesetzt (Ausbeute 96^o/₀) u. die p-Toluolsulfaminoverb. nitriert (Ausbeute 60—80^o/₀). Bei der Verseifung des so entstandenen 5-Nitro-6-p-toluolsulfaminochinolins mit H₂SO₄ dürfen keine lokalen Überhitzungen auftreten. Ausbeuten an 5-Nitro-6-aminochinolin bis 86^o/₀. Die Nitroverb. wurde mit SnCl₂ u. HCl zum 5,6-Diaminochinolin reduziert. Ausbeute 68^o/₀. Schwach bräunliche Krystalle aus W. vom F. 146^o. Vakuumdest. ergab ein hellgelbes Öl, das zu schwach gelben Prismen vom F. 150^o erstarrt. Hydrochlorid, F. 300^o. — Pyridino-3',2':5,6 (bzw. 2',3':7,8)-alloxazin, C₁₃H₉O₂N₅, aus dem salzsauren Diaminochinolin mit Alloxan in Essigsäure. Ausbeute 91^o/₀. Schwach gelbe Nadeln oder Prismen aus Ameisensäure. Kein scharfer F., ab 410^o langsame Zersetzung. — 1 (bzw. 3)-Monomethyl-[pyridino-3',2':5,6 (bzw. 2',3':7,8)]-alloxazin, C₁₄H₉O₂N₅, aus Monomethylalloxannatriumbisulfid u. 5,6-Diaminochinolin in HCl. Ausbeute 64^o/₀. Durch fraktionierte Krystallisation aus Ameisensäure bzw. Ameisensäure u. Pyridin wurden 2 Fraktionen gewonnen: Kleine, hellgelbe, meist verwachsene Prismen, die sich ab 370^o zers., ohne bis 450^o geschmolzen zu sein, u. hellgelbe Prismen vom F. 380^o. — 1,3-Dimethyl-[pyridino-3',2':5,6 (bzw. 2',3':7,8)]-alloxazin, C₁₅H₁₁O₂N₅, aus Dimethylalloxannatriumbisulfid u. dem Diaminochinolin in HCl. Durch Umkrystallisieren aus Eisessig wurden 2 Fraktionen gewonnen: a) Schwerlösl. Fraktion, doppelt abgeschrägte, kurze, gelbe Prismen von gerader Auslöschung, F. 375^o (Zers.); b) leichter lösl. Fraktion, lange, gelbe, feine Nadeln von gerader Auslöschung, F. 264^o. Das gleiche Ergebnis wurde bei der Kondensation mit ZnCl₂ in Eisessig erzielt. Bei der Kondensation von 5,6-Diaminochinolin mit Dimethylalloxannatriumbisulfid in W. dagegen entstand nur die Verb. vom F. 375^o in einer Ausbeute von 80^o/₀. — Alloxan-[5 (bzw. 6)-aminochinolinyl-(6 bzw. 5)-imid]-(5), C₁₃H₉O₃N₅, aus dem Diaminochinolin mit Alloxan in verd. Äthylalkohol. Intensiv gelbe, rhomb. Krystalle oder feine Nadelchen aus Ameisensäure vom F. 353^o (Zers.). Na-Salz orangefarben, Ag-Salz gelb. — 3 (bzw. 2)-Oxy-[pyridino-3',2':5,6-chinoxalin]-carbonsäure-(2 bzw. 3), C₁₅H₇O₃N₃, aus dem Vorigen durch Kochen mit n-NaOH (Ausbeute 94^o/₀). Oder aus 5,6-Diaminochinolin mit Mesoxalsäure (Ausbeute 90^o/₀). Aus wasserhaltigem Eisessig lange, hellgelbe Nadeln oder Prismen, die nach Sublimation im Hochvakuum bei 320^o schmelzen. — Aus o-Phenylendiamin u. Alloxan in sd. Amylalkohol oder Pyridin wurde neben dem Anil stets auch Alloxazin gewonnen. (Ber. dtsch. chem. Ges. 71. 847—57. 6/4. 1938. Erlangen, Univ.) HEIMHOLD.

P. A. Aschmarin und Ju. S. Belowa, Die Katalyse der Lobry de Bruynschen Umlagerung, der Zersetzung der Fructose zu Oxymethylfurfurol und der Dekondensierungsreaktion der Fructose durch die Anionen schwacher Säuren. Die nach BRÖNSTEDT als Alkalien aufzufassenden Anionen der Ameisen-, Essig- u. Bernsteinsäure beschleunigen

die Bldg. von *Glucose* aus *Fructose* (I), die Zers. von I zu *Oxymethylfurfurol* u. *Triose* bzw. *Methylglyoxal*. (Arch. Sci. biol. [russ.: Archiv biologischeschik Nauk] 42. Nr. 3. 53—60. 1936.)

BERSIN.

Ja. A. Aschmarin und **A. D. Braun**, *Die Katalyse der Lobry de Bruynschen Umlagerung der Glucose und der Zersetzung der Glucose zu Oxymethylfurfurol durch die Anionen schwacher Säuren*. (Vgl. vorst. Ref.) Mitteilung positiver Effekte in Ggw. von Ameisen-, Essig- u. Bernsteinsäurepuffern bei $pH = 4-5,4$. (Arch. Sci. biol. [russ.: Archiv biologischeschik Nauk] 42. Nr. 3. 61—65. 1936.)

BERSIN.

Burckhardt Helferich und **Alfred Gnüchtel**, *Ester der Methansulfonsäure in der Zuckergruppe*. Vff. führen die *Methansulfonylgruppe* — kurz „*Mesylgruppe*“ genannt — in Zucker ein. Die Veresterung der einzelnen Zuckerhydroxyle neben sonst vorhandenen Acetyl- u. anderen Gruppen gelang leicht. Mehrere Mesylreste lassen sich in benachbarte OH-Gruppen leicht einführen; prim. OH-Gruppen sind am reaktionsfähigsten. Mit NaJ setzen sich die Mesylester zu den entsprechenden Jodhydrinen um, wobei bes. leicht die 6-Mesylgruppe reagiert. Ein Austausch der 6-Mesylgruppe gegen den Acetylrest ist möglich. Die Bedingungen des Ersatzes sek. Mesylgruppen durch Acetylgruppen sind noch nicht näher bekannt. Die Verseifung der Mesylester zu den freien OH-Gruppen geht nicht glatt vor sich. Die Mesylester der Zuckergruppe kryst. sehr leicht u. geben positive BEILSTEIN-Proben. — *1,2,3,4-Tetraacetyl-6-mesyl- β -d-glucose*, $C_{15}H_{22}O_{12}S$, in quantitativer Ausbeute aus *1,2,3,4-Tetraacetylglucose* mit Mesylchlorid in Pyridin bei 0°. $F. 156^{\circ}$, $[\alpha]_D^{18} = +10,3^{\circ}$ (Chlf.). — Daraus *6-Mesyl-triacetylglucose*, $F. 91-93^{\circ}$, $[\alpha]_D^{18} = +189^{\circ}$. — *1,2,3,6-Tetraacetyl-4-mesylglucose*, $C_{15}H_{22}O_{12}S$, analog der obigen 6-Mesylverb., $F. 175-176^{\circ}$, $[\alpha]^{19} = -20,1^{\circ}$ (Chlf.). — *6-Mesyl-1,2-aceton-3,5-benzalglucosuranose*, $C_{17}H_{22}O_8S$, wie oben aus der entsprechenden Acetonbenzalglucosuranose, $F. 132-133^{\circ}$, $[\alpha]_D^{22} = +12,8^{\circ}$ (Pyridin). — *6-Mesyl-2,3,4-triacetyl- α -methylglucosid*, $C_{14}H_{22}O_{11}S$, 1. wie oben aus dem entsprechenden Triacetyl- α -methylglucosid, 2. durch Umsatz von α -Methyl-d-glucosid mit 1 Mol Mesylchlorid in Pyridin bei -20° u. direkten Umsatz des (nicht isolierten) *6-Mesyl- α -methylglucosids* mit Essigsäureanhydrid, $F. 113-114^{\circ}$, $[\alpha]_D^{20} = +139^{\circ}$ (Pyridin). — *3,5,6-Trimesyl-1,2-acetonglucosuranose*, $C_{12}H_{22}O_{12}S_3$, wie oben aus Monoacetonglucosuranose, $F. 165^{\circ}$, $[\alpha]_D^{20} = -24,2^{\circ}$ (Pyridin). — *2,3,4,6-Tetramesyl- α -d-glucosid*, $C_{11}H_{22}O_{14}S_4$, wie oben aus α -Methylglucosid, $F. 145-146^{\circ}$, $[\alpha]_D^{19} = +92,2^{\circ}$ (Chlf.), auch herstellbar mit Methansulfosäureanhydrid u. Pyridin. — *1-Mesyl-2,3,4,6-tetracetylglucose*, $C_{15}H_{22}O_{12}S$, aus Acetobromglucose u. methansulfonsaurem Silber in Bzl., $F. 112-113^{\circ}$, $[\alpha]_D^{19} = +121,4^{\circ}$ (Chlf.). Verb. red. FEHLINGS Lsg., zers. sich selbst im Exsiccator. — *1-Chlor-2,3,4,6-tetramesylglucose*, $C_{10}H_{19}O_{13}ClS_4$, wie oben aus Glucose. Sehr stabil. $F. 168-169^{\circ}$, $[\alpha]_D^{20} = +110^{\circ}$ (Essigester). — *6-Acetyl-2,3,4-trimesyl- α -methylglucosid*, $C_{12}H_{22}O_{13}S_3$, durch 1-std. Kochen von Tetramesyl- α -methylglucosid mit Kaliumacetat in Essigsäureanhydrid, $F. 146-147^{\circ}$, $[\alpha]_D^{20} = +90,6^{\circ}$ (Pyridin). — *2,3,4-Trimesyl- α -methylglucosid-6-jodhydrin*, $C_{10}H_{19}O_{11}JS_3$, aus 2,3,4,6-Tetramesyl- α -methylglucosid mit NaJ in Aceton, $F. 144-145^{\circ}$, $[\alpha]_D^{20} = +82,4^{\circ}$ (Pyridin). — *1,2,3,4-Tetracetyl- β -d-glucose-6-jodhydrin*, analog der vorigen Verbindung. — *1,2,3,6-Tetracetylglucose-4-jodhydrin*, $C_{14}H_{19}O_9J$, aus der entsprechenden Tetracetylmethylglucose mit NaJ in Aceton im Rohr, $F. 199-200^{\circ}$, $[\alpha]_D^{20} = +51,8^{\circ}$ (Pyridin). (Ber. dtsh. chem. Ges. 71. 712—18. 6/4. 1938. Leipzig, Univ.)

CARO.

Ernest L. Jackson, *β -Tetraacetylcholin-d-glucosid*. Durch Einw. von Trimethylamin auf *β -Tetraacetyl-2-chloräthyl-d-glucosid* (I) (vgl. SCHOELER u. Mitarbeiter, C. 1931. II. 1452) in benzol. Lsg. wurde das *Chlorid* von *β -Tetraacetylcholin-d-glucosid* (II) dargestellt (vgl. SCHROETER u. STRASSBERGER, C. 1931. I. 3134). Die β -Struktur von I u. II wurde aus der Bldg. von I aus Acetobromglucose (III) mit Äthylenchlorhydrin u. Ag_2CO_3 u. dem Drehwert von β -Cholinglucosid (IV) gefolgert.

Versuche. I, $C_{16}H_{23}O_{10}Cl$. Durch Schütteln einer Lsg. von III u. reinem Äthylenchlorhydrin in Bzl. mit Ag_2CO_3 bei 8—10°. Nadeln aus absol. Alkohol. $F. 118,5$ bis $119,5^{\circ}$. Ausbeute: 69%. $[\alpha]_D^{20} = -13,7^{\circ}$ (Chlf.; $c = 3,9$). — II, $C_{19}H_{32}O_{10}NCl$. Eine Lsg. von I u. Trimethylamin in Bzl. wurde 87 Stdn. bei 62—64° u. 15 Tage bei 50—52° gehalten. Nadeln aus A.-Äther. $F. 230^{\circ}$. $[\alpha]_D^{20} = -25,6^{\circ}$ (W.; $c = 1,1$) u. $[\alpha]_D^{20} = -13,5^{\circ}$ (Chlf.; $c = 1,1$). — IV. Zu einer Lsg. von II in W. wurde bei 0—5° n-NaOH hinzugefügt. Nach Neutralisation mit HCl-Säure Drehwertsbestimmung. Daraus Berechnung von $[\alpha]_D^{20}$ für IV; $[\alpha]_D^{20} = -26,5^{\circ}$ (W.). (J. Amer. chem. Soc. 60. 722—23. 8/3. 1938. Washington, Nat. Inst. of Health.)

RESCHKE.

Francis B. Cramer und Eugene Pascu, *Eine verbesserte Darstellungsmethode für Pentaacetylketofructose*. 10 g Fructose werden in 100 ccm frisch dest. Essigsäureanhydrid in Ggw. von 1 g ZnCl₂ während 4 Stdn. bei 0° gelöst; dann wird die Mischung 1 Stde. bei 20—25° u. schließlich 2 Stdn. bei 50° gehalten. Ausbeute: 10,3 g kryst. *Pentaacetylketofructose*, $[\alpha]_D^{20} = 33,5^\circ$ (Chlf.). Änderungen der Essigsäureanhydridmengen u. der Temp. ergaben stets niedrigere Ausbeuten. (J. Amer. chem. Soc. **59**. 1148. 5/6. 1937.) CARO.

Roy L. Whistler und R. M. Hixon, *Eine Calciumchloridverbindung der α -l-Sorbose*. Vff. hofften, daß die *CaCl₂-Verb. der l-Sorbose* (I) die α - oder β -Form der *l-Sorbose* (II) enthält. Die geringe ansteigende Mutarotation von I (entsprechend reiner II), die Acetylierung von I nach der allg. Meth. zu dem *Ketosorbospentaacetat*, nach der bes. Meth. (vgl. ARRAGON, C. 1934. II. 1762) zu *Sorboasetetraacetat* beweisen, daß II in I nicht in einer neuen Form stabilisiert wird.

Versuche. I, C₆H₁₂O₆·CaCl₂·2 H₂O. Durch Zugabe von CaCl₂ unter Rühren zu einer Lsg. von II in Wasser. Krystalle. F. 159° (korr.). $[\alpha]_D^{26} = -24,2^\circ$ (W.; c = 4,4) 2 Min. nach dem Lösen $\rightarrow [\alpha]_D^{26} = -23,9^\circ$ nach 15 Minuten. (J. Amer. chem. Soc. **60**. 729. 8/3. 1938. Ames, Iowa, Iowa State College.) RESCHKE.

M. L. Wolfrom, W. J. Burke, K. R. Brown und Robert S. Rose jr., *KrySTALLISierter Lactosit*. Vff. gelang die Darst. von kryst. *Lactosit* (I) durch Red. von *Lactose* (II) mit H u. Ni als Katalysator unter hohem Druck (vgl. KARRER u. Mitarbeiter, C. 1937. I. 2977). Aus I entsteht durch Hydrolyse *Sorbit* (III) u. *Galaktose* (IV). Ein *Tritylhexaacetyllactosit* (V) (Mol.-Gew. 13231) wurde hergestellt. — Die Hydrolysen-geschwindigkeit von I wurde bei 3 verschied. Temp. gemessen, die Aktivierungsenergie berechnet u. mit der anderer Glucoside verglichen.

Versuche. I, C₁₂H₂₄O₁₁. Eine wss. Lsg. des Monohydrates von II wurde nach Zugabe von Ni als Katalysator mit H 4½ Stdn. bei 143—150° u. 128—138 at reduziert. Aus W.-A. tetraedr. Krystalle. F. 146°. Ca. 80% Ausbeute. $[\alpha]_D^{23} = +14^\circ$ (W.; c = 4). — V. Durch Einw. von Tritylchlorid u. Pyridin auf I bei 90° während 16 Stdn.; aus Xylol Krystalle. F. 249—251°. $[\alpha]_D^{27} = -40,1^\circ$ (Chlf.; c = 1). — Hydrolyse von I. 1. Qualitativ. Eine Lsg. von I in 5%ig. HCl-Säure wurde 2 Stdn. auf 90° erhitzt. a) Durch Einw. von Benzaldehyd/konz. HCl-Säure auf den erhaltenen Sirup \rightarrow *Tri-benzylidensorbit* (vgl. KARRER u. Mitarbeiter, l. c.). F. u. Misch-F. 191—192°. b) Der Sirup wurde mit konz. HCl-Säure u. Äthylmercaptan behandelt: *Galaktosedithylmercaptan*. F. u. Misch-F. 141—142°. — 2. Quantitativ. Hydrolyse von I zu III u. IV bei 50, 60 u. 70° u. Best. der Hydrolysen-geschwindigkeit durch oxydative Best. der entstandenen IV mit Hypojodit. Best. der Geschwindigkeitskonstanten nach MORELL u. LINK (C. 1934. II. 222) u. Berechnung der Aktivierungsenergie nach der Gleichung von ARRHENIUS. (J. Amer. chem. Soc. **60**. 571—73. 8/3. 1938. Columbus, O., Ohio State Univ., u. Tamaqua, Pa., Research Labor. of the Atlas Powder Comp.) RESCHKE.

Melvin J. Hunter, George F. Wright und Harold Hibbert, *Studien über Lignin und verwandte Substanzen*. XXX. Die durch Säuren hervorgerufene *Formaldehyd-abbauung aus Lignin*. (XXIX. vgl. C. 1938. I. 3204.) Beim Kochen mit verd. Säuren (HCl, 28%ig. H₂SO₄) liefern Hexosen, welche die nachstehenden Gruppierungen enthalten:

$$\begin{array}{ccccccc} \text{HO} \cdot \text{C}(\text{CH}_2\text{OH}) \cdot \text{O} & \text{oder} & \text{HC}(\text{CH}_2\text{OH}) \cdot \text{O} & \text{bzw.} & \text{HC}(\text{OH}) \cdot \text{CH} \cdot \text{OH} \\ | & & | & & | & & | \\ \text{O} & & \text{O} & & \text{O} & & \text{O} \end{array}$$

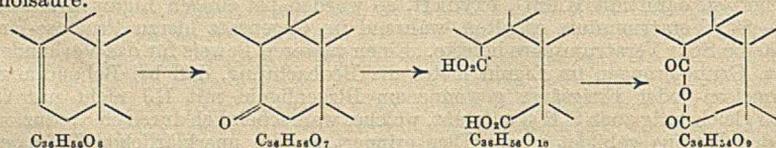
halten, in geringen Mengen CH₂O u. Furfurol (aus den entstehenden Pentosen), u. zwar sind die Ausbeuten von den Vers.-Bedingungen abhängig; unter den gleichen Bedingungen liefern Methylendioxyverb., wie Piperonal, Dihydrofural u. Piperonylsäure CH₂O in quantitativen oder sehr guten Ausbeuten. Es zeigte sich jedoch, daß diese Verb. bei Einw. der gewöhnlich zur Ligninextraktion angewandten Reagentien nur relativ geringe Zers. erleiden, so daß sich ein derartiger Rest, wenn er im Lignin anwesend wäre, mindestens in 60—70%ig. Ausbeute bestimmen lassen müßte. Nach verschied., bekannten Extraktionsverf. erhaltene Ligninpräpp. geben beim Kochen mit HCl oder 28%ig. H₂SO₄ in wechselnden Mengen CH₂O u. Furfurol, doch stehen die Ausbeuten nicht in Einklang mit der erwarteten Stabilität der Methylendioxygruppen unter den angewandten Extraktionsbedingungen. Die von FREUDENBERG u. Mitarbeitern (vgl. C. 1933. I. 2088 u. früher) u. von SARKAR (vgl. C. 1935. I. 1062) beschriebene CH₂O-Bldg. ist hiernach nicht auf die Anwesenheit einer Methylendioxygruppe, wie angenommen wurde, zurückzuführen, sondern es stammt wahrscheinlich eher von anwesenden Kohlenhydraten bzw. deren Abkömmlingen. In Übereinstimmung

mit dieser Auffassung wurde gefunden, daß die CH₂O-Ausbeute um so geringer wird, je vollständiger diese z. B. durch Anwendung von Ameisensäure zur Ligninextraktion, Methylierung des Lignins usw. entfernt werden. Es soll damit nicht behauptet werden, daß eine Methylendioxygruppe in Ligninen niemals vorkommt; für das eventuelle Vorliegen einer α -Oxyketonbindung im Lignin konnte durch Einw. von CH₃MgCl auf methyliertes Lignin kein hinreichender Beweis beigebracht werden. (Ber. dtsch. chem. Ges. 71. 734—45. 6/4. 1938. Montreal, Canada, Mc Gill-Univ.) SCHICKE.

Alan Bell, A. B. Cramer, George F. Wright und Harold Hibbert, Studien über Lignin und verwandte Substanzen. XXXI. Die aromatischen und nichtaromatischen Teile des Lignins. (XXX. vgl. vorst. Ref.) Während Lignin nach FREUDENBERG eine wesentlich aromatische, in der Pflanze vorgebildete Substanz ist, soll es nach HILPERT durch Zers. empfindlicher Zucker während des Extraktionsprozesses entstehen; die von anderen vertretene Ansicht, daß das isolierte Lignin sowohl aromatisch als auch nicht aromatisch, besitzt u. eine Kombination dieser beiden organ. Typen ist, findet durch die experimentellen Befunde vorliegender Unters. eine Stütze. Unters. von Ligninfractionen, die aus Fichtenholz mit absol. bzw. 93%ig. Ameisensäure erhalten wurden, u. ihrer Methylierungsprodd. bestätigte den Verdacht, daß viele Lignine eine Komponente enthalten, welche während der Methylierung im organ. Lösungsmitteln unlöslich wird u. so verloren geht. Unter der Annahme, daß die Eigentümlichkeiten dieser Ligninfraction durch gebundenes Kohlenhydrat hervorgerufen werden, wurden einige Kohlenhydrate mit Ameisen- u. Essigsäure behandelt u. tatsächlich aus Glucose, Saccharose, Fructose usw. ligninähnliche Substanzen erhalten (in Ausbeuten von 1—35%), die den mit Ameisen- u. Essigsäure extrahierten Ligninen sehr ähnlich sind. Diese „Huminsäuren“ unterscheiden sich jedoch von den echten Ligninen durch einen höheren Carbonylgeh. u. während in den Ameisen- oder Essigsäureligninen die Acylgruppen durch das GRIGNARDSche Reagens (wenigstens bis zu einem Wert von 8%) nicht nachweisbar sind, sind sie in den Fructose-Huminsäuren leicht u. genau nachweisbar; erstere liegen daher wahrscheinlich als ortho-Acetate (2-Methyl-2-oxy-1,3-dioxole), letztere wahrscheinlich als n. O—CO—R-Gruppen vor. Weitere u. deutlichere Unterschiede weisen die Löslichkeiten der methylierten Prodd. auf; während die Löslichkeit der methylierten gewöhnlichen Lignine in der Lösungsm.-Reihe Dioxan-W. oder Aceton-W. \rightarrow Dioxan \rightarrow Aceton \rightarrow Chlf. \rightarrow Bzl. \rightarrow Ä. \rightarrow PAe. zunimmt, sind die methylierten Fructose-Huminsäuren unlöslich, in Übereinstimmung mit dem durch Extraktion mit wasserfreier Ameisensäure erhaltenen „anomaligen Lignin“. Während die Ansichten HILPERTS hierdurch eine gewisse Bestätigung erfahren, ist der Geh. des Lignins an aromatische Bestandteile, der durch die HILPERTSche Hypothese nicht erklärt werden kann, durch nachstehende Verss. zu erbringen. Wird das Rk.-Prod. der Alkalischemelze methyliert u. dann mit KMnO₄ oxydiert, so wurden bei einigen Ligninen Ausbeuten von 2—6% Veratrumsäure erhalten, während im Gegensatz hierzu Fructose-Huminsäure keine Spur Veratrumsäure lieferte. Einen weiteren Beweis für das Vorhandensein aromatischer Gruppen im Lignin bietet die Beobachtung, daß bei Behandlung von mit Ameisen- oder Essigsäure gewonnenem Birkenlignin mit HJ nicht nur CH₃J, sondern gleichzeitig auch C₆H₅J entsteht, welches wahrscheinlich durch eine reduzierende Zers. des Lignins gebildet wird. Dies erinnert an die unerklärlichen Befunde, die TIEMANN (1878 u. früher) mit Coniferylalkohol erhalten hat, aus dem mit HJ im Rohr anscheinend ein Gemisch von CH₃J u. C₆H₅J entstand. Bei äquivalenter Ausbeute an C₂H₅J aus Coniferylalkohol sollten ca. 20% dieser Substanz im Lignin vorhanden sein, wobei vorläufig unentschieden bleibt, ob dieser Alkohol alleiniger aromatischer Bestandteil des Lignins ist oder nicht. Bzgl. der Ligninbildung kommen Verf. zu dem Schluß, daß der Polymerisationsprozeß einen glucosid. Anteil einschließt. Auf der Grundlage der Entstehung von Polysacchariden im Holz durch Kondensation einfacher Glucoside, kann Lignin auch durch Kondensation von Phenolglucosiden untereinander oder mit einfachen Glucosiden entstehen; dieser ersten Synth. kann ein sek. Rk., bestehend in einer Kondensation u. Polymerisation phenol. Reste, folgen. (Ber. dtsch. chem. Ges. 71. 746—55. 6/4. 1938. Montreal, Can., MC GILL-UNIV.) SCHICKE.

Kyosuke Tsuda und Seikichi Kitagawa, Über Sojabohnensaponin. III. Mitt. (II. vgl. C. 1937. II. 3754.) In Bestätigung der früheren Angabe (vgl. C. 1937. II. 3752), daß sämtliche O-Atome im Sojasapogenol B u. C als Hydroxyle vorliegen, lieferte ersteres ein Triformiat, letzteres ein Diformiat. Sojasapogenol D, C₃₆H₅₀O₃, gibt beim Acylieren niemals ein Tri-, sondern stets ein Diacylderiv.; es ist gegen Ketonreagentien indifferent u. nicht katalyt. hydrierbar. Es enthält also nur 2 OH-Gruppen u. das 3. O-Atom

scheint als Äthersauerstoff vorzuliegen; die gleiche Anzahl von OH-Gruppen macht auch die Tatsache verständlich, daß sich Sojasapogenol C u. D bei der chromatograph. Adsorption in derselben Zone finden. Durch Se-Dehydrierung wurde früher (vgl. II. Mitt.) festgestellt, daß das Grundskelett des Sojasapogenols B einen triterpenoiden Hydropicenring enthält; um hierbei näheren Aufschluß zu erhalten, wurde es dem oxydativen Abbau unterworfen. Oxydation mit CrO₃-Eisessig ergab unter Verlust von je einem Atom C u. O eine *Dioxoverb.* C₂₉H₄₄O₂, deren Bldg. durch die Annahme leicht erklärbar ist, daß das Sapogenol zwei sek. u. eine prim. OH-Gruppe enthält, u. zwar letztere β-ständig zu einem sek. Hydroxyl; die prim. entstehende Oxo-β-oxocarbonsäure geht dann unter CO₂-Abspaltung in das neutrale Diketon über. Diese Veränderung wurde schon beim Hederageninmethylester (vgl. JACOBS, J. biol. Chemistry 69 [1926]. 641 u. früher) u. Monobromhederageninlacton (vgl. KITASATO u. SONE, C. 1932. II. 1787) festgestellt, so daß der charakterist. Ring A des Hederagenins (vgl. KITASATO, C. 1936. II. 3543, u. RUZICKA u. Mitarbeiter, C. 1937. I. 1442) also auch beim Sojasapogenol B erhalten zu bleiben scheint. Während jedoch die 1,3-Glykolgruppe des Hederagenins in das entsprechende Acetonyl-, Thionyl- bzw. Oxychlorphosphinderiv. (vgl. JACOBS, J. biol. Chemistry 63 [1925]. 631; KITASATO, C. 1932. II. 1787) überführbar war, konnte die analoge Rk. beim Sojasapogenol B noch nicht erzielt werden. Zur weiteren Bestätigung der im Sojasapogenol B enthaltenen inakt. Doppelbindung wurde sein Triacetat mit Benzopersäure behandelt, wobei durch Anlagerung eines O-Atoms an die Doppelbindung ein *Oxyd* C₃₀H₄₇O(OCOCH₃)₃ (Zers.-Punkt 213°) erhalten wurde. Oxydation von Sojasapogenol-B-triacetat mit CrO₃-Eisessig bzw. Perhydrol ergab ein *isomeres Oxyd* vom F. 258°, welches mit Tetranitromethan keine Färbung u. kein Oxim u. Acylderiv. lieferte; bei Verseifung mit 0,1-n. KOH ging es unter Abspaltung von 3 Mol Essigsäure in ein neutrales *Desacetylderiv.* C₃₀H₅₀O₄ über. Das Triacetat u. sein Desacetylderiv. sind gegen katalyt. Red. beständig. Auf Grund des Verh. des Sojasapogenol-B-triacetats bei der Oxydation, die analog der Oxydation von Acetyloleanolsäuremethylester (vgl. KITASATO, C. 1936. II. 3541 u. früher, u. RUZICKA, C. 1937. II. 2365) verläuft, vermuten Vf., daß das Oxyd vom F. 258° ein Keton ist u. zum Triacetylsojasapogenol B in derselben Beziehung steht wie Ketodihydroacetyloleanolsäuremethylester zum Acetyloleanolsäuremethylester. Zur Bestätigung dieser Vermutung wurde das Oxyd durch weitere Oxydation mit HNO₃ in die entsprechende *Triacetyldicarbonsäure* C₃₆H₅₆O₁₀ übergeführt, die beim Erhitzen in das *Anhydrid* übergeht; der Rk.-Verlauf kann in untenstehender Weise erklärt werden. Die Annahme, daß Sojasapogenol B einen Polyhydropicenring besitzt, wird also durch den oxydativen Abbau noch weiter bestätigt; wahrscheinlich hat das Sapogenol dasselbe 1,3-Glykol-skelett wie das Hederagenin u. eine Doppelbindung in der gleichen Stellung wie die Oleanolsäure.



Versuche. *Acylderiv. des Sojasapogenols D. Formiat*, C₃₀H₄₈O₃(HCO)₂, mit 90%_{ig}. Ameisensäure, Nadeln aus Ä.-Aceton, F. 231°. — *Acetat*, C₃₀H₄₈O₃(CH₃CO)₂, mit Essigsäureanhydrid (+ Pyridin), körnige Prismen aus Methanol, F. 192°; *Benzoat*, C₃₀H₄₈O₃(C₆H₅CO)₂, mit Benzoylchlorid (in Pyridin), seidenartige Nadeln aus Aceton, F. 240°. Mit NH₂OH reagierte Sojasapogenol-D-acetat nicht, u. das Sapogenol u. sein Acetat waren nicht katalyt. hydrierbar. — *Sojasapogenol-B-formiat*, C₃₀H₄₇O₃(HCO)₃, wie oben, Prismen aus Aceton-Ä., F. 218°. — *Sojasapogenol-C-formiat*, C₃₀H₄₈O₂(HCO)₂, wie oben, Prismen aus Aceton-Ä., F. 265°. — Bei Einw. von Pb-Tetraacetat auf Sojasapogenol B wurde nach 25 Stdn. die für ein O-Atom berechnete Menge O aufgenommen; Aufarbeitung mit KJ u. Thiosulfat lieferte nur das Ausgangsmaterial. — *Oxydation des Sojasapogenols B mit CrO₃ in Eisessig* (+ wenig konz. H₂SO₄) bei 15° lieferte nach Chromatographie auf aktiviertem Al₂O₃ die *Dioxoverb.* C₂₉H₄₄O₂, Prismen aus Aceton, F. 254—256°; *Dioxim*, C₂₉H₄₄(NOH)₂, Nadeln aus Methanol, Zers.-Punkt 266°; *Dihydraron*, C₂₉H₄₈N₄, Mikronadeln aus Methanol-Ä., Zers.-Punkt 205°. — *Sojasapogenol-B-acetat*, aus dem Sapogenol mit Essigsäureanhydrid (+ Na-Acetat), nach wiederholtem Chromatographieren in Bzl. auf aktiviertem Al₂O₃ aus Methanol F. 176—179°. — *Oxyd* C₃₆H₅₆O₇, durch Oxydation des Vorigen 1. mit CrO₃-Eisessig bei 40—50°, 2. in

Eisessig mit Perhydrol bei 80—90°, Blättchen aus Aceton, F. 258°; reagiert nicht mit Essigsäureanhydrid bzw. NH₂OH, katalyt. nicht hydrierbar. — *Desacetylverb.* C₃₆H₅₀O₄, durch Kochen des Vorigen mit 2%ig. alkoh. KOH, prismat. Nadeln aus Aceton, F. 253 bis 254°; bleibt bei katalyt. Hydrierung unverändert. — *Einw. von Benzopersäure auf Sojasapogenol-B-acetat* in wenig Chlf. bei Zimmertemp. (50 Tage) lieferte Oxid C₃₆H₅₀O₇, Mikroprismen aus Methanol, Zers.-Punkt 213°. — *Einw. von HNO₃ auf das Oxid vom F. 258°* ergab *Triacetyldicarbonsäure* C₃₆H₅₆O₁₀, Mikroblättchen aus Methanol-Aceton, Zers.-Punkt 293°. — *Anhydrid* C₃₆H₅₄O₉, aus Voriger im Rohr bei 160—170°, Blättchen aus Aceton-Ä., Zers.-Punkt 280—283°. — Mit Aceton-HCl reagierte Sojasapogenol B nicht. (Ber. dtsch. chem. Ges. 71. 790—97. 6/4. 1938. Tokio, Kaiserl. Univ., Pharmaz. Inst.)

SCHICKE.

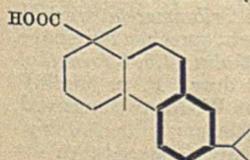
Millard S. Taggart und George Holmes Richter, *Über das Sapogenin von Gypsophila*. Im Gegensatz zu den Befunden von ROSENTHALER (Arch. Pharmaz. Ber. dtsch. pharmaz. Ges. 250 [1912]. 290) bzw. KARRER u. Mitarbeitern (Helv. chim. Acta 7 [1924]. 781) ermittelten Vff. für *Gypsogenin* die Zus. C₂₆H₄₀O₄; in Übereinstimmung mit letzteren Autoren enthält es eine COOH-, eine CO- u. eine OH-Gruppe. Daß in dem Aglucon eine α -Ketosäure vorliegt, wurde bewiesen durch Red. der CO-Gruppe nach WOLFF-KISHNER u. Behandeln der red. Säure mit H₂SO₄, wobei kein CO abgegeben wurde; mit Phenylhydrazin lieferte das Aglucon lediglich ein Phenylhydrazon — u. kein Osazon — so daß die OH-Gruppe der CO-Gruppe nicht benachbart ist. Gypsogenin enthält keine ungesätt. Bindungen u. keinen arom. Ring; das KW-stoffskelett ist eine Fünfringkombination, wofür der Beweis durch Red. des Gypsogenins mit HJ zum zugrunde liegenden KW-stoff C₂₆H₄₄ erbracht wurde.

Versuche. Darst. des Aglucons, C₂₆H₄₀O₄, aus dem Rohsapogenin in wss. Lsg. mit 80%ig. H₃PO₄ im Autoklaven bei 150—160° (4 Stdn.), nach Extraktion des getrockneten u. gepulverten Materials mit Ä. wurde der extrahierte Anteil mit Holzkohle entfärbt u. wiederholt aus Aceton umkryst., F. 280—285° (bei raschem Erhitzen); *Phenylhydrazon*, C₃₂H₄₆O₃N₂, in üblicher Weise in Ä., Fällen mit W.; WOLFF-KISHNER-Red. des Semicarbazons des Sapogenins (F. 270°) lieferte *Säure* C₂₆H₄₂O₃, aus Aceton F. 302°. — *KW-stoff* C₂₆H₄₄, durch Red. des Sapogenins im Rohr mit rauchender HJ bei 150—160°, nach 10-std. Erhitzen wurde roter P zugesetzt u. nochmals 10 Stdn. auf die gleiche Temp. erhitzt, viscoses Öl, Kp._{1,5} 218—220°, Mol.-Refr. 112,4 (berechnet 111,2); beim Erhitzen des KW-stoffs mit Se auf 350—360° trat zwar Dehydrierung ein, doch konnte bisher mit Pikrinsäure kein kryst. Prod. isoliert werden; erschöpfende Bromierung nach BAEYER führte zu weitgehender Zersetzung. (Biochem. Z. 291. 349—53. 2/8. 1937. Houston, Texas.)

SCHICKE.

L. Ruzicka und R. G. R. Bacon, *Polyterpene und Polyterpenoide*. 119. Mitt. *Über die Anzahl und die gegenseitige Lage der Doppelbindungen bei der Lävopimarsäure*. (118. vgl. C. 1938. I. 1797.) Die Abietinsäuren haben bei verschied. F. u. spez. Drehungsvermögen gleiche kristallograph. Daten. Die isomere *Lävopimarsäure* (I) kryst. in einem anderen System. I läßt sich schon bei 100° in *Abietinsäure* (II) umlagern. Durch Red. in alkoh. Lsg. wird ein Mol H₂ angelagert. Das *Dihydroprod.* zeigt jedoch mit Tetranitromethan noch Rk. auf Doppelbdg. u. läßt sich in Eisessiglg., die allein keine Veränderung hervorruft, zur *Tetrahydrostufe* reduzieren. Diese gibt keine Gelbfärbung mit C(NO₂)₄. Mit Maleinsäureanhydrid gibt I bereits in der Kälte eine *Additionsverb.* in theoret. Ausbeute. Die Rk. läßt sich zur quantitativen Best. des Geh. von Harzsäuregemischen an I benützen. Die Additionsverb. ist ident. mit der aus II bei Temp. über 100° erhaltenen. Um das Vorliegen des Phenanthrenskeletts in I nachzuweisen, wurden die Di- u. Tetrahydroverbb. der Dehydrierung unterworfen. Bei ihnen ist die Umlagerung zu II unter den Bedingungen der Rk. unwahrscheinlich. Es wurde hier wie bei I eine 70%ig. Ausbeute an *Reten* erzielt. Es wird daher angenommen, daß schon in I das Phenanthrengerüst vorliegt, u. daß der Übergang von I in II nur auf einer Wanderung der Doppelbindung oder rein ster. Änderungen beruht. RUZICKA, ANDERSMIT u. FRANK (C. 1932. II. 3875) nahmen auf Grund der Bldg. eines Additions-

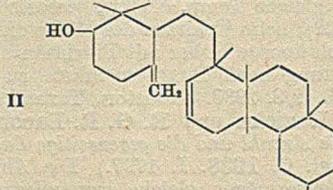
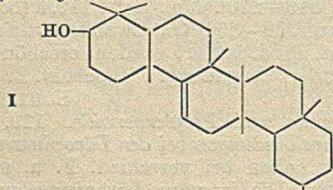
prod. aus II u. Maleinsäureanhydrid die Anwesenheit einer konjugierten Doppelbindung an. Das Ergebnis der Dienrk. von I u. II legt nunmehr die Annahme nahe, daß in II keine konjugierte $\overline{\text{F}}$ vorhanden ist, was auch die Lichtabsorption wahrscheinlich macht. Erst über 100° steht II mit geringen Mengen I im Gleichgewicht, die durch Maleinsäureanhydrid entfernt werden, wodurch allmählich II vollständig in I um-



gewandelt wird. Als Lage der F bei II kommen nur die in der vorst. Formel dick ausgezogenen Bindungen in Frage.

Versuche. (Mitbearbeitet von **S. Kuiper**, Univ. Utrecht.) *Dextropimarsäure* u. *Lävopimarsäure* (I) wurden aus französ. Gallipot durch Filtration, Umlösen aus 80%ig. Ä., Versetzen mit 3%ig. NaOH u. fraktionierte Krystallisation der *Na-Salze* bereitet. Für die Umsetzungen wurde reine I von der spezif. Drehung $[\alpha]_D = -232^\circ$ (2–3%ig. alkoh. Lsg.) verwendet. — *Lävopimarsäuremethylester*. Durch Methylierung mit Diazomethan. F. 63–64°. $[\alpha]_D = -268^\circ$ (10%ig. Ä.-Lsg.). Mol.-Refr. für $\text{C}_{21}\text{H}_{36}\text{O}_2$ $\overline{\text{F}}$ gef. 93,41 (ber. 93,29). Gleiches Prod. durch Kochen des *Ag-Salzes* von I mit Methyljodid. — *Dihydrolävopimarsäure*. Durch Hydrierung von I in Ä. mit PtO_2 als Katalysator. F. 135–136°. $[\alpha]_D = +35^\circ$. $n_D^{102} = 1,4841$. — *Tetrahydrolävopimarsäure*. Durch Hydrierung der Dihydrosäure in Eisessigsg. mit PtO_2 als Katalysator. F. 195 bis 197°. $[\alpha]_D = +7^\circ$. *Methylester*, $\text{C}_{21}\text{H}_{36}\text{O}_2$. Durch Methylierung mit Diazomethan. F. 76–77°. Keine Färbung mit $\text{C}(\text{NO}_2)_4$. $[\alpha]_D = +3^\circ$. $n_D^{91} = 1,4844$ Dehydrierungen mit Pd-Kohle: Aus den Di- u. Tetrahydroverb. von I u. II wurden etwa gleiche Mengen (70%) *Reten* gewonnen. *Lävopimarsäure-Maleinsäureanhydrid*, $\text{C}_{24}\text{H}_{32}\text{O}_5$. Aus äquimol. Mengen der Komponenten in der 10-fachen Menge Bzl. bei Raumtemp. 12 Stdn. stehen lassen. F. 226–227°. $[\alpha]_D = -29,6^\circ$. Gleiches Additionsprod. mit II, $[\alpha]_D = -29,6^\circ$. — *Methylester*. Durch Methylierung mit Diazomethan in Ä., F. 214 bis 215°. $[\alpha]_D = -29,5^\circ$. Analoges Prod. mit II. F. 215–216°. $[\alpha]_D = -29,7^\circ$. — II wird weder in der Kälte noch in sd. Bzl. an Maleinsäureanhydrid addiert. — Aus frischem Fichtenharz wurden die Harzsäuren bereitet u. mit Maleinsäureanhydrid wurden Krystalle, $\text{C}_{24}\text{H}_{32}\text{O}_5$ (Ausbeute 20%), vom F. 227–228° erhalten. $[\alpha]_D = -27,4^\circ$. (Helv. chim. Acta 20. 1542–52. 1/12. 1937. Zürich, Eidgen. Techn. Hochsch.) WALLÉN.

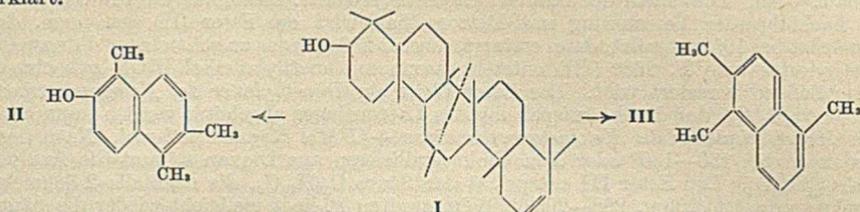
L. Ruzicka und **H. Schellenberger**, *Polyterpene und Polyterpenoide*. 120. Mitt. *Umwandlung der Oleanolsäure in β -Amyrin und Erythrodiol*. (119. vgl. vorst. Ref.) Um weitere Triterpene ineinander überzuführen, wurde die *Oleanolsäure* an der Carboxylgruppe chloriert u. das *Säurechlorid* nach ROSENEMUND zum *Aldehyd* reduziert. Dessen *Semicarbazon* lieferte durch Erhitzen mit Na-Äthylat ein Gemisch von β -*Amyrin* u. *Erythrodiol*, das durch Adsorption an Al_2O_3 u. fraktionierte Elution getrennt wurde. Dem β -*Amyrin* kommt daher Formel I u. dem *Basseol* Formel II zu.



Versuche. *Acetyloleanolsäurechlorid*, $\text{C}_{32}\text{H}_{49}\text{O}_3\text{Cl}$. Aus *Acetyloleanolsäure* durch Chlorieren mit Thionylchlorid. Nadelchen aus Bzl.-PAe., F. 226–228°. — *Acetyloleanolaldehyd*, $\text{C}_{32}\text{H}_{50}\text{O}_3$. Durch Hydrierung von vorst. mit Pd-BaSO₄-Katalysator u. geschwefeltem Chinolin als Katalysatorgift. Nach 3 Stdn. u. Entw. von 80% der Theorie an HCl Rk. beendet. Glänzende Blättchen aus Essigester, F. 227–229°. — *Oxim*, $\text{C}_{32}\text{H}_{51}\text{O}_3\text{N}$. Nadeln aus Ä., F. 190–200°. — *Semicarbazon*, $\text{C}_{35}\text{H}_{55}\text{O}_3\text{N}_3$, F. 240 bis 250°. — β -*Amyrin*, $\text{C}_{30}\text{H}_{50}\text{O}$ (I). Durch Erhitzen von vorst. mit Na-Äthylat im Einschlußrohr. Rk.-Prod. in Bzl.-PAe. gelöst u. an Al_2O_3 adsorbiert. Elution mit Bzl. liefert I vom F. 198–199°. $[\alpha]_D = +88,6^\circ$. — *Acetat*, $\text{C}_{32}\text{H}_{52}\text{O}_2$, F. 240–241°. $[\alpha]_D = +81,0^\circ$. — *Benzoat*, $\text{C}_{34}\text{H}_{50}\text{O}_2$, F. 234–235°. — *Erythrodiol*, $\text{C}_{30}\text{H}_{50}\text{O}_2$. Durch Elution obigen Adsorbates mit Ä., F. 232–233°. $[\alpha]_D = +74,6^\circ$. — *Diacetat*, $\text{C}_{34}\text{H}_{54}\text{O}_4$, F. 184 bis 185°. $[\alpha]_D = +60,0^\circ$. (Helv. chim. Acta 20. 1553–56. 1/12. 1937.) WALLÉN.FELT.

L. Ruzicka M. Furter, P. Pieth und **H. Schellenberger**, *Polyterpene und Polyterpenoide*. 121. Mitt. *Bruttoformel und Dehydrierung des Lupeols*. (120. vgl. vorst. Ref.) Auf Grund zahlreicher Analysen von *Lupeol* (I) u. seinem *Tribromacetat* wird die Bruttoformel $\text{C}_{30}\text{H}_{50}\text{O}$ sehr wahrscheinlich. Hydrierung u. Mol.-Refr. sprechen für eine $\overline{\text{F}}$. I muß daher pentacycl. sein. Die Dehydrierung liefert *Agathalin* (1,5,6-*Trimethylnaphthalin*) (III), das als *Pikrat*, *Styphnat* u. *Trinitrobenzoat* durch F. u. Misch-F. gek. wurde. Außerdem wurde aus dem Rk.-Prod. *Lupeylen*, das W.-Abspaltungsp. von I u. 2-*Oxyagathalin* (II) isoliert. Dieses wurde durch Überführung in den *Methyläther* u. dessen *Trinitrobenzoat* u. ins *Benzoat* nachgewiesen. Im Gegensatz zu der

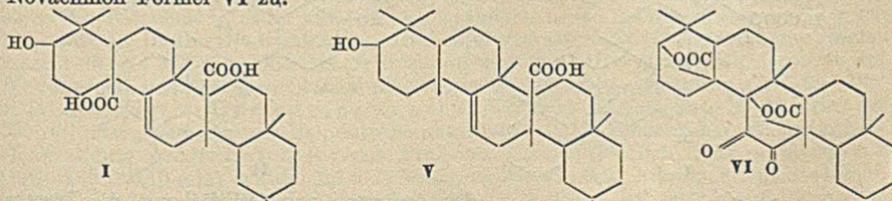
Dehydrierung anderer Triterpene konnte kein Sapotalin gewonnen werden. Es wird daher für I die Formel mit cycl. Squalengerüst in Betracht gezogen, die die gleichzeitige Bldg. von II u. III bei Annahme einer Sprengung der Molekel in der Mitte erklärt.



Versuche. *Lupeol*, $C_{30}H_{50}O$ (I). Aus Bresk durch Extrahieren mit A., Verseifung der aus den Extrakten kryst. Substanz. Benzoylierung, Reinigung des Benzoats, Verseifung u. Umkryst. aus A. u. Aceton. F. 215—216°. $n_D^{21.5} = 1,4910$. $d_4^{21.5} = 0,9457$. — *Tribromacetat*, $C_{32}H_{48}O_2Br_3$. Mit Tribromacetyl bromid in Pyridin. F. 225°. — Dehydrierung von I mit Se: Es wurde 36 Stdn. mit der doppelten Menge Se auf 350° erhitzt. Durch fraktionierte Dest. wurde getrennt. *Agathalin* (III). Aus Fraktion I (125°, 12 mm). — *Pikrat*, $C_{19}H_{17}O_7N_3$, F. 137—138°. — *Styphnat*, $C_{19}H_{17}O_8N_3$, F. 129 bis 130°. — *Trinitrobenzolat*, $C_{19}H_{17}O_6N_3$, F. 159—160°. — *Oxyagathalin*, $C_{13}H_{14}O$ (II). Aus Fraktion 2 (125—160°, 0,5 mm). Reinigung durch Sublimation u. Umkryst. aus PAe.-Aceton. F. 156—157°. — *Methyläther*, $C_{14}H_{16}O$. Durch Methylierung mit Diazomethan. F. 90°. — *Trinitrobenzolat des Methyläthers*, $C_{20}H_{17}O_7N_3$, F. 146—147°. — *Benzoat von II*, $C_{20}H_{18}O_2$, F. 185—186°. — Aus den neutralen Anteilen von Fraktion 2 u. 3 wurde noch ein schwarzrotes *Pikrat*, $C_{21}H_{15}O_7N_3$, vom F. 173—174° hergestellt. (Helv. chim. Acta 20. 1564—70. 1/12. 1937.)

WALLENFELS.

L. Ruzicka und V. Prelog, Polyterpene und Polyterpenoide. 122. Mitt. *Nachweis einer Doppelbindung in der Chinovasäure.* (121. vgl. vorst. Ref.) *Chinovasäuredimethylester* u. dessen *Acetylderiv.* (II) geben mit $C(NO_2)_4$ in $CHCl_3$ -Lsg. eine starke Gelbfärbung. Die Deriv. lassen sich wieder zu *Chinovasäure* (I) verseifen, weisen also noch das unveränderte Ringsyst. auf. Das CrO_3 -Oxydationsprod. von II (WIELAND, HOSHINO, C. 1930. I. 3441), $C_{32}H_{50}O_7$, gibt die Rk. nicht mehr. Es ist also wahrscheinlich, daß im Mol. eine α,β -ungesätt. Ketogruppe vorhanden ist wie in der *Ketoacetyloleanolsäure* (III) u. *Glycyrrhetinsäure* (IV). Diese Annahme bestätigt das Absorptionsspekt., das das für α,β -ungesätt. Ketone charakterist. Maximum bei 2500 Å ($\log \epsilon = \text{ca. } 4,0$) zeigt. Wie bei III u. IV ließ sich die Ketogruppe des Oxydationsprod. katalyt. reduzieren unter Rückbildg. von II. I ist also eine pentacycl. einfach ungesätt. Verbindung. Das Oxydationsprod. ist als *Ketoacetylchinovasäuredimethylester* zu bezeichnen. Es wird daher für I nebenst. Formel vorgeschlagen. Brenzchinovasäure kommt Formel V, Novachinon Formel VI zu.



Versuche. *Chinovasäuredimethylester*, $C_{32}H_{50}O$. Nach WIELAND u. ERLÉN-BACH (C. 1927. I. 2832). F. 175—176°. — *Acetylchinovasäuredimethylester*, $C_{34}H_{50}O_7$. Durch Erwärmen von vorst. mit Acetanhydrid. F. 218—219°. Gleiches Prod. durch Umsetzen von *Monoacetylchinovasäure* mit Diazomethan. — *Ketoacetylchinovasäuredimethylester*, $C_{34}H_{50}O_7$. Oxydation mit CrO_3 (WIELAND u. HOSHINO, l. c.). F. 245 bis 246°. (Helv. chim. Acta 20. 1570—75. 1/12. 1937.)

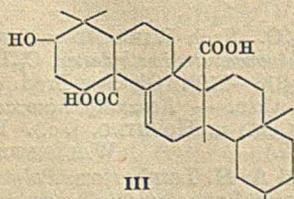
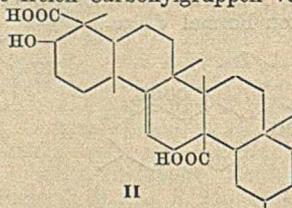
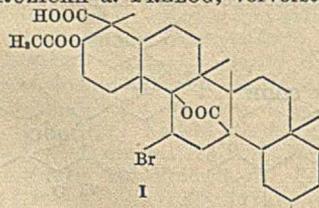
WALLENFELS.

L. Ruzicka, F. Govaert, M. W. Goldberg und A. H. Lamberton, Polyterpene und Polyterpenoide. 123. *Abbau des Allobetulins und Oxymethylen-allo-betulons mit Chromtrioxyd.* (122. vgl. vorst. Ref.) Beim Abbau von *Allobetulin* mit CrO_3 wurde von RUZICKA, BRÜNGGER u. GUSTUS (C. 1932. II. 54) eine Säure $C_{30}H_{46}O_5$ (I) erhalten, die nach F., Mischprobe u. Analyse ident. war mit einer aus der Oxymethylenverb. von

Allobetulon (RUZICKA, FRAME, LEICESTER, LIGUORI u. BRÜNGGER, C. 1934. I. 3060) erhaltenen Säure. Die beiden Säuren lieferten jedoch verschied. Methyl ester. Vff. stellten fest, daß man je nach den Rk.-Bedingungen aus beiden Säuren beide Ester erhält. Beim Behandeln der Säuren mit methylalkohol. KOH nur kurz in der Kälte u. nachfolgender Veresterung mit Diazomethan wird ein Ester (II) gewonnen, der zunächst bei 195° schmilzt, dann erstarrt, um bei 230° wieder zu schmelzen. Der zweite Methyl ester vom F. 260° (III) entsteht, wenn mit methylalkohol. KOH gekocht u. anschließend verestert wird. Der Ester II ist ein Dimethylester der Ketoxydicarbonsäure C₃₀H₄₈O₆, der durch Aufspaltung des Lactonringes abgeleitet werden kann oder ein Monomethylester der Ketolactoncarbonsäure + 1 Mol Krystallmethanol. Nach dem Trocknen bei 130—140° oder dem Umkrystallisieren aus Dioxan stimmt die Analyse auf C₃₁H₄₈O₅. Der Ester III entspricht der Säure C₃₀H₄₈O₆, die ebenfalls 2 Schmelzpunkte aufweist (200 u. 292—295°). Beim zweiten F. liegt vielleicht wieder die Säure mit geschlossenem Lactonring C₃₀H₄₈O₅ vor. Die beiden isomeren Ester unterscheiden sich noch durch ihr Verh. gegenüber NH₂OH. II liefert ein Prod. mit 2 Atomen N/Mol, während III unverändert bleibt. Das Umsetzungsprod. der Säure I mit NH₂OH liefert ein bei 210° schmelzendes Prod., mit Semicarbazid eines vom F. 235°. Als Schlußfolgerung wird angenommen, daß die beiden Carboxyle in I durch Ringsprengung an der Stelle der sek. OH-Gruppe im Ring A entstanden sind. Die prim. OH-Gruppe beim Betulin befinden sich im Ring B u. C.

Versuche: Dimethylester, C₃₂H₅₂O₆ (II). Methylierung in Ä.-Methanol-Suspension mit Diazomethan. Aus Methanol, F. 229—231°, nach erstem Schmelzen bei 195°. Nach dem Umkrystallisieren aus Dioxan F. sofort bei 230—232°. Analyse: C₃₁H₄₈O₅. Gleiches Prod. durch Methylierung mit Na-Methylat u. Methyljodid. — Umsetzungsprod. der Säure I mit NH₂OH: C₃₀H₄₈O₃N₂. F. unscharf bei etwa 200—210°. — Umsetzungsprod. von II mit NH₂OH: C₃₁H₄₈O₃N₂. F. 232°. — Umsetzungsprod. von I mit Semicarbazid. F. 237—239°. — Methyl ester, C₃₁H₄₈O₅ (III). Durch Methylierung der Säure I, die durch Kochen mit alkoh. NaOH vorbehandelt war u. nach erstem Schmelzen bei 200° bei 295° schmolz. Aus Methanol F. 259—261°. Kein Umsetzungsprod. mit NH₂OH. — Dinatriumsalz, C₃₀H₄₆O₆Na₂. Zers.-Punkt 315°. — Methyl ester aus vorst. C₃₁H₄₈O₅. Durch Umsetzung mit CH₃J im Einschlußrohr. F. 264—265°. — Bei den Umsetzungen, die mit *Allobetulin* in gleicher Weise durchgeführt wurden, wurden die gleichen Prodd. erzielt. (Helv. chim. Acta 21. 73—83. 1/2. 1938.) WALLEN.

L. Ruzicka, G. Giacomello und Ad. Grob, *Polyterpene und Polyterpenoide*. 124. Über die Gypsogeninsäure. (123. vgl. vorst. Ref.) Durch Oxydation des aus Acetyl-gypsogenin bereiteten Bromlactons I u. nachfolgende Entbromung u. Verseifung wurde die Gypsogeninsäure (II) dargestellt, die ein Isomeres der Chinovasäure (III) ist. Bei der Rk. mit Tetranitromethan, die mit II u. III, ihren Acetylprod. u. den acetylierten u. nicht acetylierten Dimethylestern ausgeführt wurde, verhalten sich beide analog (vgl. Ruzicka u. Prelog, vorvorst. Ref.). Die freien Carboxylgruppen verhindern

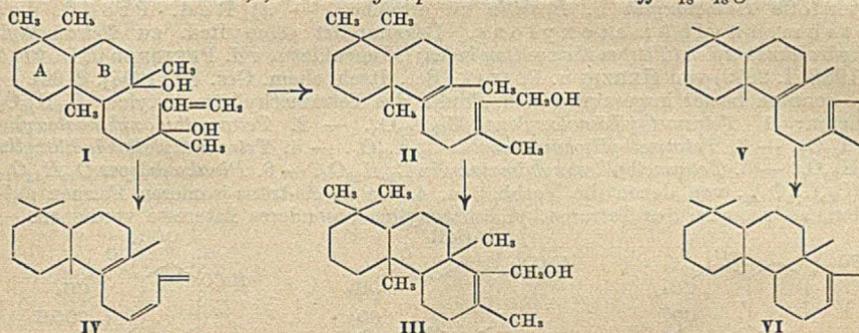


das Auftreten von Gelbfärbung, die Diester zeigen starke Rk. Auffallend ist die leichte Verseifbarkeit des Dimethylesters von II mit III. — Das Gypsogenin wurde durch Sublimation im Hochvakuum bei 265° rein erhalten.

Versuche: Gypsogeninsäure C₃₀H₄₆O₆ (II). Das aus Acetyl-gypsogeninbromlacton durch Oxydation mit CrO₃ erhaltene Prod. C₃₂H₄₇O₆Br (RUZICKA u. GIACOMELLO, C. 1937. I. 616) wurde in Eisessig gelöst u. 6 Stdn. auf dem W.-Bad mit Zn-Staub behandelt u. anschließend verseift. Aus Methanol Prismen, F. 380°. — Dimethylester, C₃₂H₅₀O₅. Durch Methylierung mit Diazomethan. F. 249—250°. — Acetyl-deriv.

$C_{32}H_{48}O_6$. F. 325° (Zers.). — *Dimethylester* von vorst. $C_{34}H_{52}O_6$. F. 179—180°. (Helv. chim. Acta 21. 83—87. 1/2. 1938.)
WALLENFELS.

L. Ruzicka, Lewis L. Engel und Werner H. Fischer, *Polyterpene und Polyterpenoide*. 125. *Umlagerungen und Cyclisierungen bei Sclareol und Dihydrosclareol*. (124. vgl. vorst. Ref.) Nach RUZICKA u. JANOT (C. 1931. II. 46) kommt dem Sclareol die Formel I zu, in der nur die Stellung zweier Methylgruppen im Ring A noch nicht bewiesen ist. Kochen des I mit Acetanhydrid führte unter Abspaltung der am Ring B sitzenden OH-Gruppe u. unter Allylumlagerung in der Seitenkette zu dem erwarteten, zweifach ungesätt. bicycl. *prim. Alkohol* (II), der über die Phthalestersäure aus dem Rk.-Gemisch isoliert werden konnte. Erwärmen des II-Acetats mit HCOOH führt unter Ringschluß zur Bldg. des isomeren tricycl. *Alkohols* (III), der ebenfalls über die Phthalestersäure abgetrennt werden konnte; neben III entstehen durch W.-Abspaltung u. Cyclisierung KW-stoffe, die noch nicht genauer untersucht sind. Da das wahrscheinlich erste W.-Abspaltungsprod. aus I, der als *Sclaren* bezeichnete KW-stoff IV, für die Herst. von tricycl. Isomeren mit hydriertem Phenanthrenring wenig geeignet erschien, wurde zur Bereitung von KW-stoffen des Gerüsts III, unter Vermeidung von 3-fach ungesätt. Zwischenprodd., ein anderer Weg eingeschlagen. Es wurde *Dihydrosclareol* mit $KHSO_4$ erhitzt, wobei als erstes W.-Abspaltungsprod. das *Dihydrosclaren* (V) zu erwarten ist; V wird hierbei jedoch schon weitgehend cyclisiert, wie aus den physikal. Daten u. aus der Mol.-Refr. hervorgeht. Die Anwesenheit des erwarteten *Dihydrocyclosclarens* (VI) im Rk.-Prod. ergibt sich aus der Dehydrierung mit Se zu hauptsächlich 1,7,8-*Trimethylphenanthren* (VII) u. 1,7-*Dimethylphenanthren* (VIII). Die Cyclisierung von V mit HCOOH verläuft sicher uneinheitlich, denn bei der Dehydrierung konnten neben VII u. VIII noch 1,5,6-*Trimethylnaphthalin* u. ein KW-stoff $C_{18}H_{18}$ gefaßt werden.

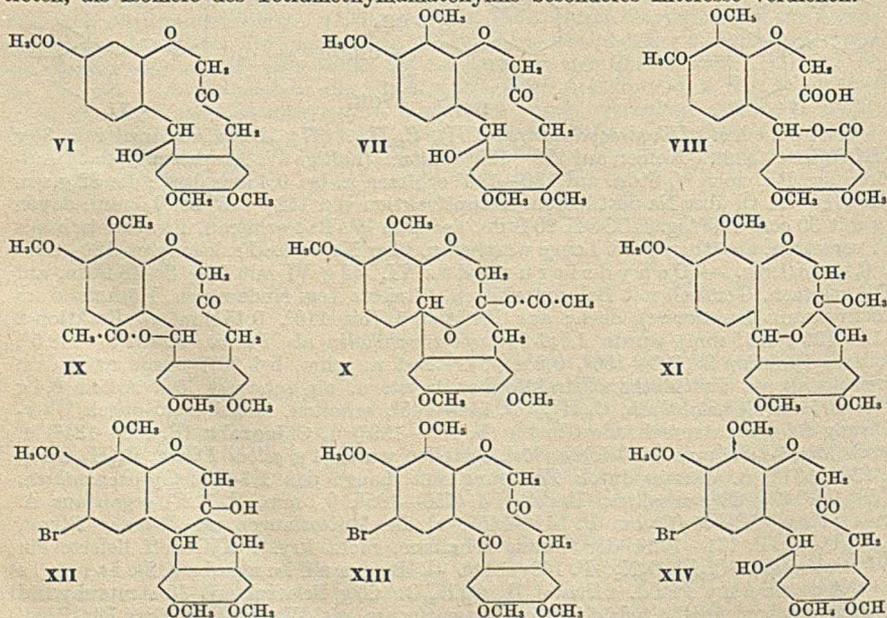


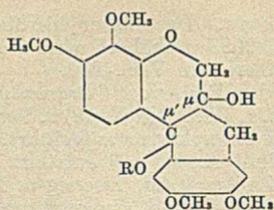
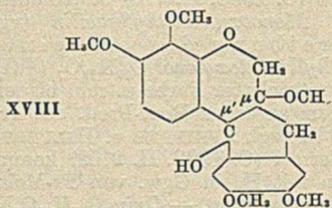
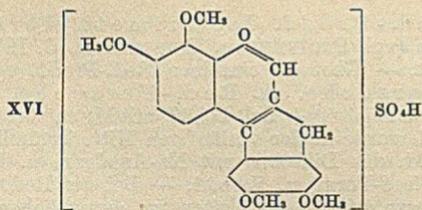
Versuche. *Dihydrocyclosclaren* (VI), $C_{20}H_{34}$. 37 g *Dihydrosclareol* mit 85 g $KHSO_4$ im CLAISEN-Kolben auf 120—125° erhitzen (heftige W.-Abspaltung), nach Aufhören der Rk. noch $\frac{3}{4}$ Stdn. auf 130—140° erhitzen u. bei 0,4 mm dest.; die 32 g von 142—150° sd. Öl über Na destillieren. Hauptfraktion von 142—145° bei 0,5 mm; davon 9 g mit 30 cem 100%_{ig}. HCOOH 20 Stdn. auf dem W.-Bad erhitzen, Rk.-Gemisch mit W. versetzen, ausäthern, mit Lauge waschen u. über Na dest.; Fraktion von 120—125° u. 0,1 mm/1,8 g. — Dehydrierung des VI. 42 g VI mit 80 g Se 48 Stdn. auf 360° erhitzen, Gemisch mit Bzl. extrahieren, filtrierte Lsg. eindampfen, Rückstand im Hochvakuum fraktioniert dest.; aus Fraktion 1 (bis 110°, 0,15 mm) u. Fraktion 2 (110—130°, 0,15 mm) wurde 1,5,6-*Trimethylnaphthalin* als *Pikrat*, F. 137,5—138,5°, isoliert; Fraktion 3 (130—150°, 0,2 mm, erstarrt u. schm. bei 90°) wurde nach dem Dreiecksschema aus Methanol fraktioniert kryst. u. als schwerst lösl. Anteil 0,4 g 1,7,8-*Trimethylphenanthren*, $C_{17}H_{16}$, F. 144—145°, erhalten, identifiziert durch Überführung in das entsprechende Chinon (F. 198—199°) u. Chinoxalin (F. 133—134°) u. durch Misch-FF.; aus den leichter lösl. Anteilen wurde 1 g *gelbes Pikrat*, $C_{22}H_{17}O_7N_3$, F. 130—131° u. daraus durch Zerlegung mit Lauge das 1,7-*Dimethylphenanthren*, $C_{16}H_{14}$, F. 85—86°, erhalten. Fraktion 4 (150—165°, 0,1 mm, F. 112°) ergab aus A. einen reinen KW-stoff vom F. 144—145°, u. die Mutterlauge ein *braunes Pikrat*, $C_{21}H_{21}O_6N_3$, F. 171—172°, der daraus erhaltene, nicht kryst. KW-stoff lieferte ein *Trinitrobenzolat*, $C_{26}H_{21}O_6N_3$, F. 143—144°. — Behandlung des Sclareols mit Acetanhydrid. *Alkohol* II, $C_{20}H_{34}O$. 20 g Sclareol mit 30 Acetanhydrid 36 Stdn. kochen, Acetanhydrid im Vakuum entfernen, viel W. zugeben u. das Rk.-Prod.

mit Ä. aufnehmen, Ä.-Rückstand mit der 5-fachen Menge 10%ig. methylalkoh. KOH 10 Stdn. kochen, mit W. versetzen, Ä.-Rückstand im Hochvakuum dest.; 17,7 g des Destillats (122—160°, 0,1 mm) mit 25 g Phthalsäureanhydrid 3 Tage unter Feuchtigkeitsausschluß auf dem W.-Bad erhitzen, Rk.-Prod. mit Ä. aufnehmen, vom Phthalsäureanhydrid filtrieren, Phthalestersäure durch Schütteln mit NaOH abtrennen u. unter Eiskühlung mit HCl fällen, mit Ä. aufnehmen u. reinigen, Rückstand (5,5 g) mit der 5-fachen Menge 10%ig. methylalkoh. KOH 20 Stdn. kochen; farbloses Öl, Kp. 140° (0,1 mm). — II-Acetat, C₂₂H₃₆O₂. Aus II (48,5 g) mit Acetanhydrid (150 g) u. wasserfreiem Na-Acetat (20 g) durch 24-std. Kochen, Kp. 170—173° (0,3 mm). — Behandlung des II-Acetats mit HCOOH. Alkohol II, C₂₀H₃₄O. (Mit 85%ig. H₃PO₄ wurde ein Ringschluß nicht erreicht.) 25 g des Acetats des Behandlungsprod. mit 90%ig. HCOOH mit der 5-fachen Menge 10%ig. methylalkoh. KOH 48 Stdn. kochen u. III über die Phthalestersäure isolieren; dickes Öl, Kp. 152° (0,9 mm). — Cycloclaren, C₂₀H₃₂. Die tiefsd. Anteile von der Behandlung des Sclareols mit Acetanhydrid wurden noch 2-mal mit Acetanhydrid gekocht, die tiefsd. Anteile mit der WIDMER-Spirale abgetrennt u. daraus durch mehrmaliges Kochen mit K u. Na der KW-stoff isoliert. (Helv. chim. Acta 21. 364—70. 15/3. 1938. Zürich, Eidg. Techn. Hochschule, Organ.-chem. Labor.)

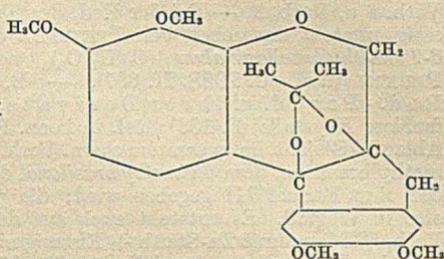
WOLZ.

P. Pfeiffer, E. Döring, H. Kobs und H. Werner, Reduktionsprodukte des Tetramethylhämatoxylons und des Trimethylbrasilons. (XVI. Mitt. zur Brasilin- und Hämatoxylfrage.) (XV. Mitt. vgl. C. 1936. I. 1878.) Die durch Oxydation mit Chromsäure aus Tetramethylhämatoxylin bzw. Trimethylbrasilin erhaltenen beiden Diketone, das Tetramethylhämatoxylon bzw. Trimethylbrasilon, sind synthet. zugänglich; sie werden systemat. Red.-Vers. unterworfen, um so vielleicht die Synth. der beiden Naturstoffe Hämatoxylin u. Brasilin zu erreichen. — a) Red.-Prodd. des Tetramethylhämatoxylons. Bekannt ist seine Red. zu Tetramethylanhydrohämatoxylin (Tetramethoxychrominden) (Nomenklatur vgl. PFEIFFER u. DÖRING C. 1938. I. 2879) von HERZIG u. POLLAK (Ber. dtsh. chem. Ges. 38 [1905]. 2166). — Vff. konnten bisher insgesamt 6 Red.-Prodd. des Tetramethylhämatoxylons C₂₀H₂₀O₇ isolieren: 1. Tetramethylhämatoxylonol C₂₀H₂₂O₇. — 2. Tetramethoxyhämatoxylin C₂₀H₂₂O₇. — 3. Tetramethylisohämatoxylin C₂₀H₂₂O₆. — 4. Tetramethylallohämatoxylin C₂₀H₂₂O₈. — 5. Tetramethyldeoxyhämatoxylin C₂₀H₂₂O₅. — 6. Pinakonkörper C₄₀H₄₂O₁₄ = (C₂₀H₂₁O₇)₂, von denen die Verb. 3 u. 4, die in cis-trans-isomeren Formen auftreten, als Isomere des Tetramethylhämatoxylins besonderes Interesse verdienen. —

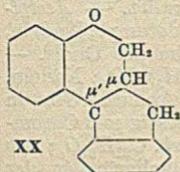


XV R = H XVII R = CH₃ oder C₂H₅

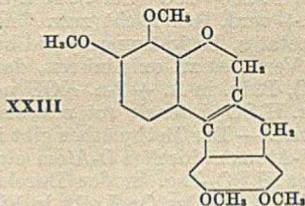
XVIII



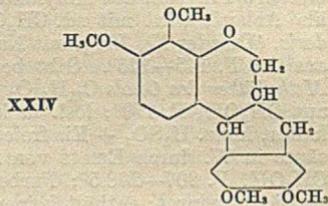
XIX



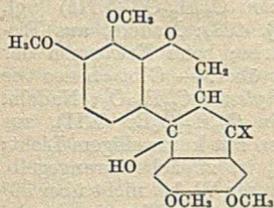
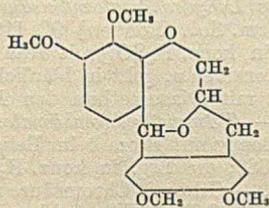
XX



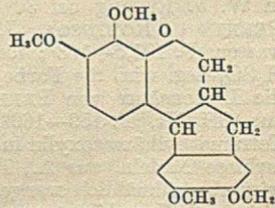
XXIII



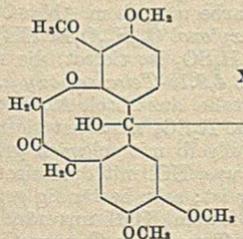
XXIV

XXV X = H₂

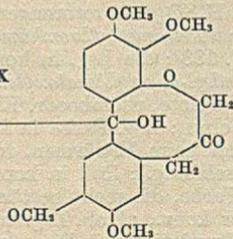
XXVIII



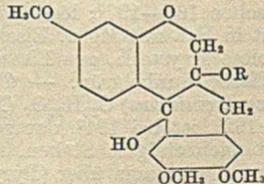
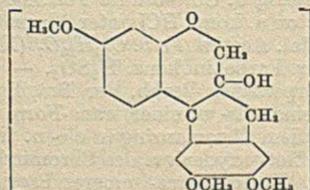
XXIX



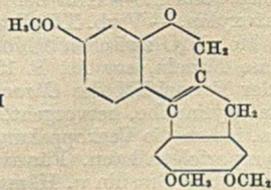
XXX



XXXII

XXXI R = H
XXXIV R = CH₃

XXXIII



b) Red.-Prodd. des Trimethylbrasilons. Das bisher hierüber Mitgeteilte (vgl. PFEIFFER u. SCHNEIDER, C. 1934. II. 2083 u. früher) wird wesentlich ergänzt. — Über die einzelnen Red.-Prodd. vgl. Näheres im Vers.-Teil.

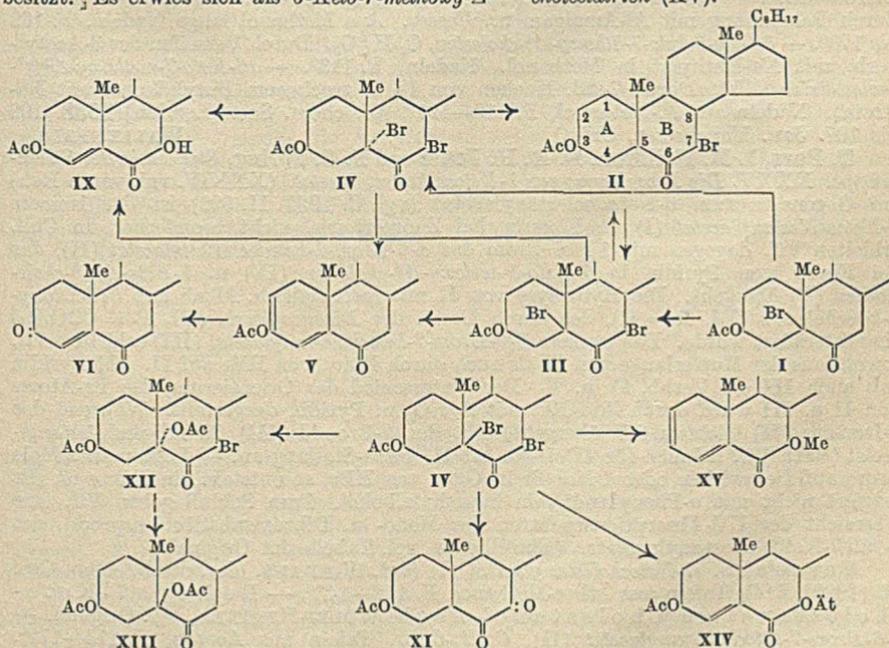
Versuche. A. Red.-Versuche. Bei der Red. von *Tetramethylhämatoxylin* in Eisessig + Bzl. bei 30° mit Mg entsteht Verb. 1, Verb. 3 (α -Form) u. Verb. 6. — Verb. 1 wurde in der vorläufigen Mitt. irrtümlich als Dioxkörper aufgeführt. — Bei der Red. des Diketons mit Na-Amalgam u. Eisessig + A. bei 60° entsteht Verb. 4 (bes. die β -Form) u. Verb. 1. — Bei der Red. mit Zn-Amalgam, Eisessig u. HCl bei Siedetemp. gibt das Diketon im wesentlichen amorphe Prodd., in geringer Menge Verb. 5. — Bei der Red. des Diketons in A. + Eisessig mit Zn-Staub entsteht Verb. 1, Verb. 6 u. Verb. 2. — Bei der Red. des *Trimethylbrasilons* mit Zn-Staub in A. + Eisessig entsteht das schon von PFEIFFER u. HILPERT (C. 1933. II. 716) beschriebene β -*Trimethylbrasilopinakon* ($C_{19}H_{19}O_6$)₂ neben dem *Monooxytrimethylbrasilin* (vgl. PERKIN u. a., C. 1928. II. 897). — B. Beschreibung der einzelnen Red.-Prodd. u. ihrer Derivate. *Tetramethylhämatoxylinol* $C_{20}H_{22}O_7$ (VII); farblose Krystalle, F. 188°; lösl. in konz. H_2SO_4 mit rotvioletter Farbe u. rein blauem Ablauf. Gleich im gesamten chem. Verh. so sehr dem analogen Red.-Prod. des Trimethylbrasilons, dem *Trimethylbrasilonol* der Formel VI (vgl. PFEIFFER u. HILPERT), daß ihm Formel VII gegeben wird; die provisor. Formel (C. 1928. II. 2152) kommt also in Wegfall. Es entsteht auch aus dem Diketon mit H_2 in Ggw. von Pt-Mohr. Verb. VII kann mit Zn-Staub + Eisessig nicht weiter red. werden. — *Oxim* $C_{20}H_{23}O_7N$; 6-seitige Prismen, aus Amylalkohol, F. 206—208° (Zers.); lösl. in konz. H_2SO_4 rot mit lila Ablauf; wird mit sd. CH_3OH + verd. HCl leicht zum Onol verseift. — *Acetyl-deriv.* (IX oder X), Bldg. mit Na-Acetat u. Essigsäureanhydrid bei Siedetemp.; Nadeln, aus A., F. 145—146°. Gibt beim Vers., es zu oximieren, das Oxim des Onols. — *Methyläther des Onols* $C_{21}H_{24}O_7$ (XI), Bldg. in A. + 2-n. KOH mit $(CH_3)_2SO_4$; Nadeln, aus CH_3OH , F. 170°; lösl. in konz. H_2SO_4 intensiv rot mit blauem Ablauf. Gibt in kalter, konz. H_2SO_4 + Eis freies Onol. — Der Methyläther gibt in Eisessig mit Chromsäure in W. durch Ersatz von 2 H-Atomen durch 1 O-Atom eine *Verb.* $C_{21}H_{22}O_8$; aus CH_3OH , F. 207—208,5°; Farbe der H_2SO_4 -Lsg. in der Durchsicht hellgrün, in der Aufsicht weinrot; enthält keinen akt. H. — Das Onol gibt in Eisessig mit Chromsäure in W. u. Eisessig bei 30° das *Dihydrohämatoxylinlacton* $C_{20}H_{20}O_9$ (VIII) (vgl. PERKIN u. ROBINSON, J. chem. Soc. [London] 93 [1908]. 496); Nadeln, aus Eiswasser, F. 191,5—193°; lösl. in konz. H_2SO_4 mit rosa Farbe; beim Erwärmen der H_2SO_4 -Lsg. wird die Farbe intensiver u. geht in bläulichrot über. — Gibt ebenso wie die Lactonsäure von PERKIN mit Diazomethan den *Methyl ester* $C_{21}H_{22}O_9$; Nadeln, aus CH_3OH , F. 159—160°. — *Tetramethylbromhämatoxylin* $C_{20}H_{21}O_6Br$ (XII), aus Tetramethylhämatoxylin in Eisessig mit Brom beim Belichten mit kurzwelligem Licht; farblose Nadeln, aus A., F. 188°; die Lsg. in konz. H_2SO_4 ist zunächst orangegelb, wird aber allmählich orangefarbt. — Gibt mit Chromsäure in wenig W. bei nicht über 30° *Tetramethylbromhämatoxylinol* $C_{20}H_{19}O_7Br$ (XIII); farblose Krystalle, aus Eisessig oder A., schm. je nach Art des Erhitzens, wobei wahrscheinlich Abspaltung von W. stattfindet, zwischen 165—197°; lösl. in konz. H_2SO_4 mit rotoranger Farbe u. gelbem Ablauf. — Gibt in Bzl. mit Mg u. Eisessig das *Tetramethylbromhämatoxylinol* $C_{20}H_{21}O_7Br$ (XIV); farblose Krystalle, aus Eisessig, F. 188°; die Lsg. in konz. H_2SO_4 ist tiefrot, die Ablauffarbe dunkelgrün. — *Tetramethyl- μ' -oxyhämatoxylin* (3,4,9,10-Tetramethoxy- μ' -dioxychromindan) $C_{20}H_{22}O_7$ (XV); farblose, rhomboedr. Krystalle, aus absol. A., sintert bei 192°, ist bei 194° klar geschmolzen; Lsg.-Farbe in konz. H_2SO_4 zunächst tiefrot; geht nach einigem Stehen, schneller beim Erwärmen, in hellgelb mit schwach grünlicher Fluorescenz über (Pyryliumsalzbldg.); lösl. in konz., wss. HCl mit dunkelroter, in Ameisensäure mit carminroter Farbe, die recht beständig ist; sehr beständig gegen Alkali; wird bei 8-st. Kochen der konz., alkoh. Lsg. mit festem KOH unverändert zurückgewonnen. — Gibt bei der Oxydation mit Eisessig u. Chromsäure Tetramethylhämatoxylin. — Verb. XV gibt mit wasserfreiem Aceton u. konz. HCl unter Abspaltung eines Mol. H_2O zwischen 1 Mol. Dioxkörper u. 1 Mol. Aceton *Verb.* $C_{23}H_{26}O_7$ (XIX); farblose Nadeln, aus A., F. 157°; lösl. mit tieferer Farbe in konz. H_2SO_4 . — Wie aus der Formel XX des *Chromindans*, des Grundkörpers der Verb. der Brasilin- u. Hämatoxylinreihe, hervorgeht, muß diese Verb. in einer cis- u. einer trans-Form auftreten, indem die Verkoppelung des Indanringes mit dem Chromanring in cis- u. trans-Stellung erfolgen kann. Für die zahlreichen Oxy- u. Methoxyderiv. des Chromindans, also auch für Brasilin u. Hämatoxylin, gilt dasselbe. Ein cis-trans-isomeres Paar, das

wahrscheinlich dieser Reihe angehört, wird unten beschrieben. Die Existenz von XIX zeigt, daß XV zur cis-Reihe gehört. — Acetylierung u. Benzoylierung von XV gelang nicht. — Bei der Red. von XV in heißem A. mit konz. HCl u. Natriumhyposulfit oder in Eisessig mit Zn-Staub u. HCl auf dem W.-Bad oder mit Zn-Staub in Essigsäureanhydridlg. bei Siedetemp. entsteht *Tetramethylanhydrohämatoxylin* (3,4,9,10-Tetramethoxychrominden) $C_{20}H_{26}O_5$ (XXIII); schwach bräunlich gefärbte Nadeln, aus A., F. 172—176° (Zers.); Lsg.-Farbe in konz. H_2SO_4 orangerot mit etwas hellerem Ablauf. — Bei der Red. von XV in Eisessig mit Pd/BaSO₄-Katalysator + H₂ entsteht *Tetramethyldesoxyhämatoxylin* (3,4,9,10-Tetramethoxychromindan) (XXIV); Blättchen, aus A., F. 151° (scharf); lösl. in konz. H_2SO_4 mit schwach gelber Farbe u. fast farblosem Ablauf. — Das gleiche Ergebnis wurde bei der Red. des μ -Methyläthers von XV erzielt. — Die eine der beiden OH-Gruppen von XV, u. zwar die in μ' befindliche, ist die Ursache für die Bldg. tieffarbiger Salze mit anorgan. Säuren. Es ließen sich folgende Carbeniumsalze des *Tetramethyl- μ' -oxyhämatoxylin*s in reiner Form isolieren: *Chlorid* [$C_{20}H_{21}O_6$]Cl; Bldg. aus XV in A. oder Aceton + rauchender HCl; tiefrote Nadeln; enthält $\frac{1}{2}$ Mol. H₂O; wird mit W. u. 10%ig. wss. NH₃ in XV zurückgebildet; bildet beim Erhitzen eine tiefrote Lsg., die sich beim Stehen oder mit W. entfärbt. — *Bromid* [$C_{20}H_{21}O_6$]Br; Bldg. mit HBr (D. 1,38) in A.; tiefrote Nadeln; gibt mit wss. NH₃ den Oxykörper zurück. — *Jodid* [$C_{20}H_{21}O_6$]J; tiefrote Nadeln mit messinggelbem Oberflächenglanz; gibt mit wss. NH₃ den Oxykörper zurück; die Jodidkrystalle nehmen nach wenigen Tagen schwarzgrüne Färbung an; der Oxykörper wird dann mit wss. NH₃ nicht mehr erhalten. — *Perchlorat* [$C_{20}H_{21}O_6$]ClO₄; rotviolette Nadeln; gibt erst nach längerem Schütteln mit 10%ig. wss. NH₃ den Oxykörper zurück. — *Sulfat* (Carbeniumsalz) [$C_{20}H_{21}O_6$]SO₄H; Bldg. in A. + konz. H_2SO_4 ; dunkelrote Nadeln; ist wesentlich hydrolysenbeständiger als die Halogenide; Lsg.-Farbe in Eisessig tiefrot, verschwindet erst bei starkem Erwärmen; gibt mit 10%ig. NH₃ den Oxykörper. — Bei kurzem Erwärmen der roten Lsg. des sauren Sulfats in konz. H_2SO_4 entsteht unter Abspaltung von W. das Pyryliumsalz [$C_{20}H_{19}O_5$]SO₄H (XVI), orangerote Nadeln, aus heißem Eisessig; die sehr verd. wss. Lsg. zeigt eine schwache, grüne Fluorescenz; ist ident. mit dem *Tetramethylisohämateinsulfat* (XVI) von ENGELS, PERKIN u. ROBINSON (J. chem. Soc. [London] 93 [1908]. 1151). — Verb. XV gibt mit A. + KOH auf dem W.-Bade mit CH₃J den μ -Methyläther des *Tetramethyl- μ' -oxyhämatoxylin*s (3,4,9,10- μ -Pentamethoxy- μ' -oxychromindan) $C_{21}H_{24}O_7$ (XVIII); Blättchen, aus absol. A., sintert bei 144°, F. 147° (scharf); Lsg.-Farbe in konz. H_2SO_4 tiefrot; entspricht ganz der des zugrunde liegenden Tetramethoxyhämatoxylin, ist aber wesentlich beständiger als diese; geht erst nach längerem Stehen oder Erwärmen in eine grünstichgelbe Farbe über, die bei sehr großer Verdünnung von schwach grünlicher Fluorescenz begleitet ist; die gelb gewordene Lsg. in konz. H_2SO_4 gibt bei Verdünnung mit Eisessig das gleiche, aus dem freien Oxykörper erhaltene Pyryliumsalz; der μ -Methyläther ist in konz. HCl u. in Ameisensäure lösl. mit carminroter Farbe; er gibt durch Oxydation mit Chromsäure in Eisessig Tetramethylhämatoxylin u. verhält sich bei der Red. analog dem freien Oxykörper; er ist struktident. mit dem sogenannten *Pentamethyläthylhydrohämatein*ol von ENGELS u. a. (l. c.); letzteres muß aber opt. akt. sein. — Verb. XVIII gibt mit Säuren Carbeniumsalze, die das OCH₃ noch enthalten: *Chlorid*, Bldg. aus dem Methyläther in heißem A. mit rauchender HCl; dunkelrote Nadeln mit grünem Oberflächenglanz; enthält wechselnde Mengen überschüssiger HCl; diese sauren Salze geben bei 45°/12 mm das neutrale Chlorid [$C_{21}H_{23}O_6$]Cl, 2H₂O; tiefrote Nadeln; wird durch W. entfärbt unter Bldg. des freien μ -Methyläthers. — *Bromid* [$C_{21}H_{23}O_6$]Br, H₂O, Bldg. wie das Chlorid; tiefrote Nadeln mit grünem Oberflächenglanz; gibt mit wss. NH₃ den freien μ -Methyläther. — *Perchlorat* [$C_{21}H_{23}O_6$]ClO₄, dunkelviolette Nadeln; ist viel hydrolysenbeständiger als das Chlorid u. Bromid; gibt erst beim Erwärmen mit verd. wss. NH₃ freien μ -Methyläther. — Das rote Chlorid des Dioxykörpers XV gibt mit KOH in wasserfreiem CH₃OH oder C₂H₅OH auf dem W.-Bade die Alkyläther XVII: μ' -Methyläther des *Tetramethyl- μ -oxyhämatoxylin*s (3,4,9,10- μ' -Pentamethoxy- μ' -oxychromindan) $C_{21}H_{24}O_7$; farblose Prismen, aus CH₃OH, F. 159°; konz. Mineralsäuren lösen mit tieferer Farbe u. gleichfarbigem Ablauf. — μ' -Äthyläther (XVII), Bldg. wie der Methyläther oder aus dem Chlorid des Dioxykörpers mit NH₃ in A.; Nadeln, aus A., F. 158°. — Die Alkyläther geben mit Säuren die gleichen Carbeniumsalze, die sich auch direkt aus dem Dioxykörper darstellen lassen; sie werden durch Chromsäure zum Tetramethylhämatoxylin oxydiert. — α -*Tetramethylisohämatoxylin* $C_{20}H_{22}O_6$ (anscheinend XXV), Bldg. nur in

geringer Menge aus Tetramethylhämatoxylen bei Red. mit Mg u. Eisessig; Nadeln, F. 196° (in der vorläufigen Mitt. F. 188—192° angegeben); lösl. in konz. H₂SO₄ mit blutroter Farbe u. gleicher Ablaufrfarbe; enthält 1 akt. H. Gibt mit 70%ig. wss. Überchlorsäure ein *Perchlorat*, dunkelrote Nadeln; sehr beständig gegen W.; wird durch wss. NH₃ sofort hydrolysiert. — Die Verb. läßt sich nicht acetylieren. Sie gibt bei der Oxydation in Eisessig mit Chromsäure in konz. wss. Lsg. ein *Tetramethyloxoisohämatoxylin* C₂₀H₂₀O₇ (angenommen XXVI); Nadeln, aus A., F. 172°; lösl. in konz. H₂SO₄ mit blutroter Farbe u. braunschichtigem Ablauf; unlösl. in kaltem u. heißem wss. Alkali; gibt kein Oxim oder Semicarbazon. — Das *Tetramethylhämatoxylin* C₂₀H₂₂O₆ hat F. 142° u. ist lösl. in H₂SO₄ orangefelb mit fast farblosem Ablauf. — Der α -Isokörper gibt in Bzl. mit etwas P₂O₅ auf dem W.-Bad nicht das erwartete Tetramethylanhydrohämatoxylin, wodurch die Konst.-Frage erledigt gewesen wäre, sondern das isomere β -*Tetramethylisohämatoxylin* C₂₀H₂₂O₆; Nadeln, aus CH₃OH, F. 163°; zeigt ebenso wie der α -Körper blutrote Halochromie. Wird durch Chromsäure zum gleichen Oxokörper XXVI oxydiert. Es kann sich hier nur um cis-trans-Isomerie handeln. Im Gegensatz zur α -Form gibt die β -Form mit Essigsäureanhydrid u. N-Acetat bei Siedetemp. ein *Monoacetylderiv.* C₂₂H₂₄O₇; Nadeln, aus A., F. 144°; wird durch sd. alkoh. KOH zum freien β -Isokörper verseift. — β -*Tetramethylallohämatoxylin* C₂₀H₂₂O₆ (XXVIII, analog dem früher erhaltenen Trimethylallobrasilin); Bldg. s. oben; Krystalle, aus absol. A., F. 150°; lösl. in konz. H₂SO₄ blutrot mit gleicher Ablaufrfarbe; wird durch alkoh. NaOH nicht verändert; Acetylierung u. Oximierung gelingt nicht. — Isomerisiert sich beim Erwärmen mit P₂O₅ zum α -*Tetramethylallohämatoxylin* C₂₀H₂₂O₆; Nadeln, aus Anisol, F. 165—166°; lösl. in konz. H₂SO₄ mit blutroter Farbe; läßt sich nicht acetylieren u. nicht in die β -Form umwandeln. Die α -Form hat im Gegensatz zur β -Form ausgesprochene Neigung zur Bldg. von Mol.-Verbb. mit A., Ä., Chlf., Aceton, Pyridin, Bzl. usw.; sie bilden alle Nadeln, F. bei etwa 125—135° (Zers.); die α -Verb. 2C₂₀H₂₂O₆, C₂H₅OH gibt beim Erhitzen den reinen allo-Körper u. ist in konz. H₂SO₄ mit blutroter Farbe löslich. — *Tetramethyldesoxyhämatoxylin* (3,4,9,10-*Tetramethoxychromindan*) C₂₀H₂₂O₅ (XXIX), aus Tetramethylhämatoxylen in Eisessig mit Zn-Amalgam u. wss. HCl bei Siedetemp.; Tafeln, aus CH₃OH, F. 149—150°; lösl. in konz. H₂SO₄ hellgelb mit farblosem Ablauf; bei längerem Stehen wird die Farbe der Lsg. orange; läßt sich nicht acetylieren. — *Pinakonkörper* C₄₀H₄₂O₁₄ (XXX), Bldg. s. oben; Blättchen, aus Eisessig, F. 287° (Zers.); lösl. in konz. H₂SO₄ prim. mit tannengrüner Farbe, die bald in ein schmutziges Gelb übergeht; unlösl. in Alkali. — *Diacetylderiv.* C₄₀H₄₀O₁₂(OCOCH₃)₂; Nadeln, aus Eisessig, F. 291°; Lsg.-Farbe in konz. H₂SO₄ prim. tannengrün. — Der Pinakonkörper gibt in Eisessig mit Chromsäure das Tetramethylhämatoxylen zurück. — *Trimethyl- μ -oxybrasilin* (3,9,10-*Trimethoxy- μ , μ' -dioxychromindan* C₁₉H₂₀O₆ (XXXI); Rhomboeder aus A., F. 167—167,5°; lösl. in konz. H₂SO₄ zunächst mit roter Farbe, die bald unter Pyryliumsalzbldg. nach gelb umschlägt; die gelbe Lsg. zeigt grüne Fluorescenz. Läßt sich nicht mit Aceton kondensieren, gibt kein Acetylderivat. — Gibt bei der Oxydation in Eisessig mit Chromsäure *Trimethylbrasilon*. — Alle Verss., den Dioxykörper zum *Trimethylbrasilin* zu reduzieren, scheiterten; falls überhaupt Red. eintrat (mit H₂ + Pd/BaSO₄ in Eisessig oder mit Natriumhyposulfit), entsteht das *Trimethylanhydrobrasilin* (*Trimethoxychrominden*) (XXXIII); Nadeln, aus A., F. 170—171°; gibt mit konz. H₂SO₄ gelborange Halochromie. — Der Dioxykörper XXXI gibt mit Mineralsäuren leicht charakterist. kryst. rote Salze; sie werden durch wss. NH₃ wieder in den farblosen Dioxykörper übergeführt; sie sind als Carbeniumsalze der Formel XXXII aufzufassen: *Perchlorat* [C₁₉H₁₉O₅]ClO₄. — *Chlorid* [C₁₉H₁₉O₅]Cl·2H₂O; gibt im Vakuum bei der Temp. des sd. Ä. 1 Mol. W. ab; das letzte Mol. W. konnte nicht durch Erhitzen entfernt werden; bei höheren Temp. (sd. Xylol, im Vakuum) wird H₂O u. CH₃Cl abgespalten, so daß eine chinoide Substanz entstanden sein muß. — *Bromid* [C₁₉H₁₉O₅]Br· $\frac{1}{2}$ H₂O. — *Sulfat* [C₁₉H₁₉O₅]SO₄H. — μ -*Methyläther des Trimethyl- μ -oxybrasilins* (3,9,10- μ -*Tetramethoxy- μ -oxychromindan*) C₂₀H₂₂O₆ (XXXIV), Bldg. aus XXXI mit CH₃J u. konz. Alkali; glasartige M., erweicht bei 54—60°; lösl. in konz. H₂SO₄ mit roter Farbe, die allmählich unter Auftreten von grüner Fluorescenz in gelb übergeht; ist strukturident., aber nicht ident. mit der von PERKIN (J. chem. Soc. [London] 1908. 1138) aus Trimethylbrasilein durch Methylieren erhaltenen, aber opt. akt. Verbindung. — Der *Methyläther* gibt mit Säuren kryst. rote Salze: *Perchlorat* [C₂₀H₂₁O₅]ClO₄. — *Chlorid* [C₂₀H₂₁O₅]Cl·3H₂O. — *Bromid* [C₂₀H₂₁O₅]Br·2H₂O, das aus dem zunächst gebildeten sauren Salz [C₂₀H₂₁O₅]Br· $\frac{1}{2}$ HBr·2H₂O im Vakuum bei der Temp. des sd. Ä. entsteht. Der Methyläther gibt bei der Red.

in A. mit Natriumhyposulfit *Trimethylanhydrobrasilin* (XXXIII). (J. prakt. Chem. [N. F.] 150. 199—249. 22/3. 1938. Bonn, Univ.) BUSCH.

I. M. Heilbron, H. Jackson, E. R. H. Jones und F. S. Spring, *Studien in der Steringruppe*. XXXIV. Die Dibromierung von 6-Ketocholestanylacetat. (XXXIII. vgl. BEYNON u. Mitarbeiter, C. 1937. II. 3887.) Bei der Behandlung von 6-Ketocholestanylacetat mit 2 Mol Br in Eisessig bei Zimmertemp. erhält man 5-Brom-6-ketocholestanylacetat (I), das sich ausscheidet, dann jedoch wieder langsam löst. Behandelt man die Rk.-Mischung nach 1 Stde. mit W., erhält man 5,7-Dibrom-6-ketocholestanylacetat (II, F. 152°), nach 18 Stdn. das isomere 5',7'-Dibrom-6-ketocholestanylacetat (IV, F. 129°). Die isomeren 5- u. 7-Monobromide (I u. II) (HEILBRON, JONES, SPRING, C. 1937. II. 592) sind gegen Br₂ stabil, lassen sich aber durch HBr in Dibromide, u. zwar I in III u. IV, II in III überführen. Wider Erwarten konnte III durch längeres Stehenlassen mit HBr nicht zu IV isomerisiert werden, es wird hierbei zu II reduziert. IV ist bei Zimmertemp. stabil u. wird erst bei 100° reduziert. Die Umwandlung von I in III u. IV muß also gleichzeitig vor sich gehen, wahrscheinlich durch Bromierung eines radikalartigen Zwischenprod., das sich von II ableitet. Die Tatsache, daß die Behandlung mit W. nach 18 Stdn. nur IV liefert, wird darauf zurückgeführt, daß III in das leicht lösl. II umgewandelt wird. Kochen von III u. IV mit Pyridin liefert 2 bromfreie Prodd.: C₂₉H₄₄O₃ (V), das bei der Hydrolyse mit Na-Methylat 3,6-Diketo- Δ^4 -cholesten (VI) liefert u. C₂₉H₄₆O₄, 7-Oxy-6-keto-3-acetoxy- Δ^4 -cholesten (IX). Bei der Rk. mit Pyridin bei Zimmertemp. gibt IV bromfreie Prodd., die jedoch nicht kryst. erhalten wurden. I, II, III werden hierbei nicht verändert. Diese werden auch durch Erhitzen mit Na-Acetat in A. nicht angegriffen, wobei aus IV 6,7-Diketocholestanylacetat (XI) u. 2 andere Verb. isoliert werden konnten, von denen die eine als 7-Brom-6-keto-3,5'-diacetoxycholestan (XII) gekennzeichnet wurde, da sie bei der Behandlung mit Al-Amalgam 6-Keto-3,5-diacetoxycholestan (XIII) liefert. Der anderen isolierten Verb. wird nach Rkk. u. UV-Absorption die Konst. eines 6-Keto-3-acetoxy-7-äthoxy- Δ^4 -cholesten (XIV) zugewiesen. Sie gibt bei der Behandlung mit NaOH oder Na-Methylat in Methylalkohol 3-Oxy-6-keto-7-äthoxy- Δ^4 -cholesten. Mit Na-Acetat in Butylalkohol ergibt IV ein Prod., das eine intensive FeCl₃-Rk. zeigt u. ein Absorptionsmaximum bei 3150 Å besitzt. Es erwies sich als 6-Keto-7-methoxy- $\Delta^{2,4,7}$ -cholestatrien (XV).



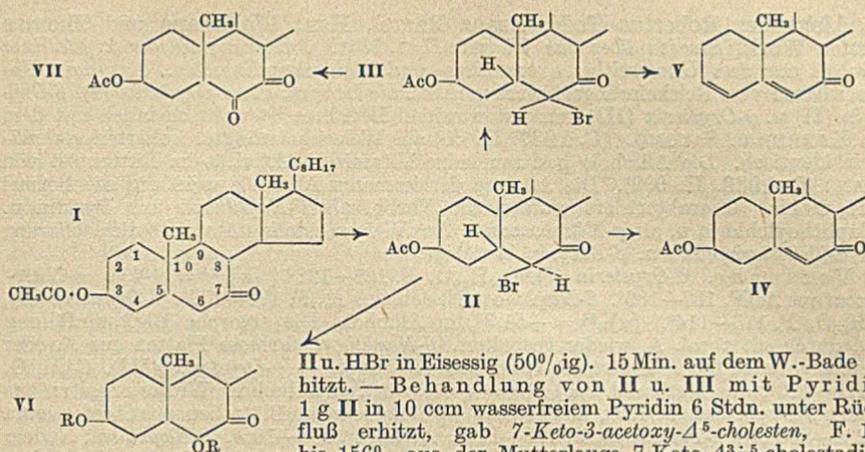
Versuche. 5,7-Dibrom-6-ketocholestanylacetat, C₂₉H₄₆O₃Br₂ (III), Cholesterin wurde durch Behandlung mit einem Gemisch von konz. u. rauchender HNO₃ in 6-Nitro-

*cholesteryl*nitrat verwandelt (F. 128⁹), dieses wurde mit Zn-Staub in Eisessig red. u. durch Hydrolyse wurde 6-Ketocholestanol erhalten, F. 140—141⁰. Durch Erhitzen mit Acetanhydrid in Pyridin wurde das Acetat bereitet, F. 128—129⁰. Dies wurde in Eisessig gelöst u. mit einer Lsg. von Br₂ u. wenig HBr im gleichen Lösungsm. im Verlauf von 3 Stdn. versetzt. Nach 75 Min. wurde mit W. erwärmt. III scheidet sich in Nadeln aus. Aus Ä.-Eisessig oder Aceton rhomb. Prismen, F. 152⁹, $[\alpha]_D^{20} = -140^0$ ($c = 0,6$ in Chlf.). Das gleiche Prod. wurde erhalten bei 30 Min. Erwärmen von I mit Br₂ u. HBr auf 30⁰ u. bei 49-std. Stehenlassen von II mit Br₂ in Eisessig bei 23⁰. — 5',7-Dibrom-6-ketocholestanylacetat, C₂₉H₄₆O₃Br₂ (IV). Durch Bromierung von 6-Ketocholestanylacetat. Schnelle Zugabe von Br₂, Erwärmen mit W. nach 18-std. Stehen bei 23⁰. Glänzende Plättchen, F. 129⁹, $[\alpha]_D^{20} = -51,1^0$ ($c = 2,78$ in Chlf.). Gleiches Prod. durch 15 Min. Erhitzen von I auf 100⁰. — 7-Brom-6-ketocholestanylacetat (II) aus III u. IV. Durch Stehenlassen von III bei 22⁰ mit HBr in Eisessig, F. 144—145⁰, u. durch 15 Min. Erhitzen von IV auf 100⁰. — 6-Keto-3-acetoxy-Δ^{2,3}-cholestadien, C₂₉H₄₄O₃ (V). Durch 6½-std. Erhitzen von III oder IV mit wasserfreiem Pyridin. Gelbe, flache Nadeln, aus Eisessig, F. 139—140⁰, $[\alpha]_D^{20} = +27^0$ ($c = 0,6$ Chlf.). Lichtabsorption in A.: Maximum 3170 Å, log ε = 3,8. — 3,6-Diketo-Δ⁴-cholesten (VI). V wurde 18 Stdn. mit Na-Methylat in Methanol bei 22⁰ stehen gelassen, F. 122—123⁰. — 7-Oxy-6-keto-3-acetoxy-Δ⁴-cholesten, C₂₉H₄₆O₄ (IX). Aus der Pyridinmutterlauge von V nach Verdünnen mit W., F. 227—229⁹. Lichtabsorption in A.: Maximum bei 2280 Å, log ε = 3,9. — Benzolat, C₃₅H₅₀O₄. Mit Benzoylchlorid in Pyridin. Nadeln aus Ä.-Methanol, F. 136—137⁰. — 3,7-Dioxy-6-keto-Δ⁴-cholesten, C₂₇H₄₄O₃. Durch Verseifung der 3-Acetylverb. mit Na-Methylat in Methanol, F. 220—222⁰. — 7-Brom-6-keto-3,5'-diacetoxycholestan, C₃₁H₄₀O₅Br (XII). IV wurde 1½ Stdn. mit Na-Acetat in Eisessig auf 100⁰ erhitzt, F. 198⁹. — 6-Keto-3-acetoxy-7-äthoxy-Δ⁴-cholesten, C₃₁H₅₀O₄ (XIV). Eine Lsg. von IV in A. wurde mit Na-Acetat 1 Stde. gekocht. Beim Abkühlen schied sich 7-Brom-6-keto-3,5'-diacetoxycholestan (XII) aus, F. 198⁹. Durch fraktionierte Fällung mit W. wurde aus der Mutterlauge XIV gewonnen, F. 119—120⁹. Lichtabsorption in A.: 2300 Å, log ε = 3,9. — 6,7-Diketocholestanylacetat (XI) aus IV. Durch weitere Verdünnung obiger Mutterlauge mit W., F. 156—157⁰. — Chinoxalinderiv., F. 186—187⁰. — 6-Keto-3,5'-diacetoxycholestan, C₃₁H₅₀O (XIII). Aus der 7-Bromverb. durch Behandlung mit Al-Amalgam u. Wasser. Aus Methanol lange Nadeln, F. 169 bis 170⁰. — 3-Oxy-6-keto-7-äthoxy-Δ⁴-cholesten, C₂₉H₄₈O₃. Durch Verseifen der 3-Acetylverb. mit Na-Methylat in Methanol. Nadeln, F. 113⁹. — 6-Keto-7-methoxy-Δ^{2,3,4,7}-cholestatrien (XV). Durch 7-std. Kochen von IV in trockenem Butylalkohol mit Na-Acetat. Nadeln aus Ä.-Methanol, F. 119—121⁰. (J. chem. Soc. [London] 1938. 102 bis 107. Jan. Manchester, Univ.)

WALLENFELS.

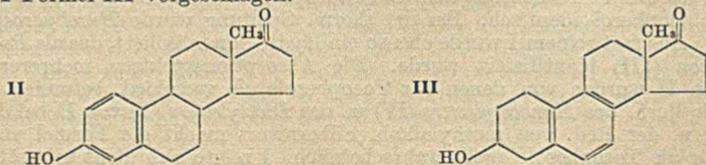
T. Barr, I. M. Heilbron, E. R. H. Jones und F. S. Spring, *Studien in der Sterin-gruppe*. XXXV. Die Bromierung von 7-Ketocholestanylacetat. (XXXIV. vgl. vorst. Ref.) Im Gegensatz zum 6-Ketocholestanylacetat (vgl. C. 1937. II. 592) ist das isomere 7-Ketocholestanylacetat (I) in Eisessig bei Zimmertemp. nicht bromierbar, in Chlf. erhielten Vff. dagegen mit 1 Mol Brom das α-6-Brom-7-ketocholestanylacetat (II), das bei Einw. von Pyridin in 7-Keto-3-acetoxy-Δ⁵-cholesten (IV) u. 7-Keto-Δ^{3:5}-cholestadien (V) übergeht. Die Hydrolyse von II mit methylalkoh. Alkali gab 3:6-Dioxy-7-ketocholestan (VI, R = H), der durch Darst. der Dibenzoylverb. (VI, R = COC₆H₅) charakterisiert wurde. Das isomere β-6-Brom-7-ketocholestanylacetat (III) erhielten Vff. sowohl aus der Mutterlauge von II als auch durch Einw. von HBr auf II. Mit Pyridin gab auch III die Verb. IV u. V. Der Unterschied der Orientierung des Br-Atoms von II u. III wird durch ihre Rk. mit AgNO₃ u. Pyridin dargestellt. Während das α-Isomere (II) leicht in IV übergeht, gibt das β-Bromid (III) 6,7-Diketocholestanylacetat (VII), Vff. nehmen für II *cis*- u. für III *trans*-Stellung an. — Läßt man 2 Mole Brom auf I einwirken oder 1 Mol Br in Ggw. von HBr, so entsteht ein Dibromid. Es reagiert nicht mit o-Phenyldiamin in Äthylalkohol. Zum Schluß geben Vff. eine Übersicht der UV-Absorptionsspektren der Mono- u. Dibromsubstitutionsprodd. des 6- u. 7-Ketocholestanylacetats. (Einzelheiten vgl. Tabelle im Original.)

Versuche. 7-Ketocholestanylacetat (I) (vgl. WINDAUS, Ber. dtsch. chem. Ges. 53 [1920]. 614), Tafeln aus Äther-Methanol, F. 142—143⁰. — Red. von 7-Ketocholestanol zu Cholestanol nach WOLFF-KISHNER, vgl. Original. — α-6-Brom-7-ketocholestanylacetat (II), C₂₉H₄₇O₃Br, Tafeln aus Aceton, F. 173—175⁰. $[\alpha]_D^{19} = +35^0$ (in Chlf.). — β-6-Brom-7-ketocholestanylacetat (III), C₂₉H₄₇O₃Br, Blättchen aus verd. Essigsäure, F. 142—143⁰, $[\alpha]_D^{19} = -8,8^0$ (in Chlf.). 2. Darst. aus



II u. HBr in Eisessig (50%/ig). 15 Min. auf dem W.-Bade erhitzt. — Behandlung von II u. III mit Pyridin. 1 g II in 10 ccm wasserfreiem Pyridin 6 Stdn. unter Rückfluß erhitzt, gab 7-Keto-3-acetoxy- Δ^5 -cholesten, F. 155 bis 156°, aus der Mutterlauge 7-Keto- $\Delta^{3:5}$ -cholestadien, F. 110—112°. Mischproben. III gab dieselben Stoffe. — 7-Keto-3:6-dibenzoyloxycholestan, $C_{41}H_{54}O_5$, Darst. aus II mit methylalkoh. Alkali über das Ketodiol, Blättchen aus Methanol, F. 148—150°, dann mit $C_6H_5COCl + Pyridin$, schmale Prismen aus Aceton-Methanol, F. 184—186°. — Behandlung von II u. III mit $AgNO_3$ u. Pyridin gab 7-Keto-3-acetoxy- Δ^5 -cholesten, F. u. Misch-F. 156—157°, außerdem III 6:7-Diketocholestanylacetat, Nadeln, F. 156—157°, Chinolinderiv. F. 184 bis 186°. — Dibrom-7-ketocholestanylacetat, $C_{20}H_{30}O_3Br_2$, Tafeln aus Aceton oder PAc., F. 176—177°, $[\alpha]_D^{19} = +38,1^0$ (in Chlf.). Darstellungen aus I, II u. III. (J. chem. Soc. [London] 1938. 334—37. März.) BEYER.

Igor Remesov, Die künstliche Bereitung von östrogenen Substanzen aus gewissen Sterinen. III. Die Struktur und die Eigenschaften eines synthetischen Analogons des Follikelhormons. (Vgl. C. 1937. II. 3323. 3894.) Die Synth. des weiblichen Sexualhormons aus Ergosterin (C. 1937. I. 102; ferner MARKER, KAMM, OAKWOOD u. LAUINS, C. 1936. II. 4125) führt zu einer biol. akt. Verb., die MARKER u. Mitarbeiter als ident. mit natürlichem Östron beschrieben haben. Die physikal. u. chem. Eig. dieses Folliculosteron (I) bezeichneten Präp. werden untersucht. Es wird das Acetat, Benzoat, Oxim u. Semicarbazon bereitet, somit die Anwesenheit einer OH- u. einer CO-Gruppe nachgewiesen. Es kommen also Formel II u. III in Betracht, da aus der Messung des Absorptionsspektr. hervorgeht, daß nur ein aromat. Ring vorhanden ist. Bei Struktur II hat die OH-Gruppe phenol. Charakter u. die Messung des Absorptionsspektr. in alkal. Lsg. müßte eine Verschiebung der Bande zur Folge haben. Da dies nicht der Fall ist, wird für I Formel III vorgeschlagen.



Versuche. Folliculosteron, $C_{18}H_{22}O_2$ (I), Darst. wie I. REMESOV (l. c.). Reinigung durch Sublimation u. Umkrystallisieren aus A., F. 248—248,5°. $[\alpha]_D^{18} = +162^0$ (Chlf.). UV-Absorption: 280—285 $m\mu$. — Acetylverb. $C_{20}H_{24}O_3$. Durch 2-tägiges Stehenlassen in der Kälte in Pyridin-Acetanhydrid. F. 112—116°. — Benzoat, $C_{25}H_{26}O_3$. Durch Erhitzen mit Benzoylchlorid u. Pyridin. F. 202°. — Oxim. F. 236°. — Semicarbazon. F. 260—262°. (Recueil Trav. chim. Pays-Bas 56. 1093—94. 15/11. 1937. Moskau [USSR], Staatl. Forschungsinst. für Chemie u. Pharmazie.) WALLENFELS.

Ju. A. Arbusow, Die chemische Natur des Aneurins (Vitamin B₁). Übersichtsreferat. (Fortschr. Chem. [russ.: Uspechi Chimii] 6. 1257—94. 1937.) BERSIN.

*) Siehe auch S. 4485 ff., 4490, 4501; Wuchsstoffe siehe S. 4484.

***) Siehe auch S. 4489 ff., 4502.

Alexander Robertus Todd, Franz Bergel, Hans Waldmann und Thomas Spence Work, *Studien über das Vitamin E. I. Mitt. Isolierung einiger kristalliner Alkohole aus dem Unverseifbaren von Reis- und Weizenkeimlingsölen*. Aus dem Unverseifbaren von Reiskeimlingsöl wurden Alkohole isoliert, die α -Orysterin (I), β -Orysterin (II) u. γ -Orysterin (III) genannt wurden. Letzteres ist wahrscheinlich mit dem von KARRER u. SALOMON (C. 1937. II. 80) aus Weizenkeimlingsöl isoliertem α -Tritisterin identisch. Die Alkohole besitzen keine Vitamin E-Aktivität im Rattentest von EVANS (C. 1936. II. 999). Die Analyse der isomeren Alkohole weist auf die Formel $C_{30}H_{50}O$ hin. Charakterisiert wurden die Verbb. als β -Naphthoate aus Pyridin u. β -Naphthoylechlorid u. als *p*-Nitrobenzoate. Aus Weizenkeimlingsöl wurde die Isolierung von α -Tritisterin (IV) u. β -Amyrin bestätigt.

Versuche. α -Orysterin (I), $C_{30}H_{50}O$, F. 121—122°. $[\alpha]_D^{25} = +49^\circ$. *p*-Nitrobenzoat aus A., F. 187—189°. β -Naphthoat, Nadeln aus A., F. 174—177°. β -Orysterin (II), $C_{30}H_{50}O$, F. 113—114°. $[\alpha]_D^{24} = +51,3^\circ$, in Alkohol. Die amorphe Digitoninfällung wird durch sd. absol. A. wieder gespalten. β -Naphthoat, farblose Platten aus A. oder Aceton vom F. 166°. Acetat, F. 104°, aus Methanol. — γ -Orysterin (III), $C_{30}H_{50}O$, F. 119—120°, aus Methanol. $[\alpha]_D^{24,5} = +51,9^\circ$ in Äthylalkohol. Wurde erhalten aus seinem β -Naphthoat, F. 157°, aus Aceton. *p*-Nitrobenzoat, Blättchen aus Aceton vom F. 232—233°. — α -Tritisterin, F. 113—114°. Acetat, F. 105—106°. β -Naphthoat, Nadeln vom F. 158—159°, nicht zu unterscheiden von dem von III. β -Amyrin, F. 197°, bildete ein Acetat vom F. 236—237°. Einzelheiten über die Isolierung, Hochvakuumdest., Adsorptionsanalyse usw. im Original. (Biochemical J. 31. 2247—56. Dez. 1937. London, Lister Inst.)

WALLENFELS.

Alexander Robertus Todd, Franz Bergel und Thomas Spence Work, *Studien über Vitamin E. II. Mitt. Isolierung von β -Tocopherol aus Weizenkeimlingsöl*. (I. vgl. vorst. Ref.) Aus dem Weizenkeimlingsöl wurde das *Allophanat* des β -Tocopherols (I) isoliert, das dem von EVANS u. Mitarbeiter (C. 1936. II. 999) ähnlich ist. Das aus ihm gewonnene β -Tocopherol zeigt bei einer Dosis von 5 mg volle Vitamin E-Aktivität. Bei 295 μ ($E_{1\text{cm}}^{1\%} = 87$) zeigt es ein Absorptionsmaximum. Wie bei EVANS wurden noch andere *Allophanate* erhalten, darunter auch dasjenige des *Phytols*.

Versuche. Verteilung des Weizenkeimlingsöls zwischen PAe. u. absol. Methanol. Auskristallisation unwirksamer Sterine aus Methanol bei 0°. *Tritisterin* wurde nach KARRER (C. 1937. II. 80) mit Digitonin entfernt. Anschließend Chromatographie an Al_2O_3 (Einzelheiten im Original). β -Tocopherolallophanat, $C_{31}H_{52}O_4N_2$ oder $C_{31}H_{52}O_4N_2$, F. 143,5—144,5°. $[\alpha]_{5461}^{21} = +7,4^\circ$. Spuren eines *Allophanats* vom F. 158—160° wurden erhalten, das vielleicht mit dem α -Tocopherolallophanat EVANS' ident. ist. Außerdem wurde ein *Allophanat*, F. 73,5—74,5°, erhalten, das sich von einem ungesätt. Alkohol, $C_{20}H_{40}O$, ableitet. (Biochemical J. 31. 2257—63. Dez. 1937.) WALLENFELS.

F. Bergel, A. R. Todd und T. S. Work, *Studien über Vitamin E. III. Mitt. Beobachtungen über die Struktur von α - und β -Tocopherol*. (Vgl. vorst. Ref.) β -Tocopherol (I) ist wahrscheinlich mit dem Cumotocopherol von JOHN (C. 1938. I. 3927) u. dem Neotocopherol identisch. Bei der therm. Spaltung wurde *Durohydrochinon* (II) erhalten. Aus fast reinem I wurde ebenso ein Hydrochinon isoliert, das als *Pseudocumohydrochinon* (III) identifiziert wurde. Die Absorptionsspektren mehrerer synthet. Äther von II wurden von denen der Tocopherole als verschied. befunden. Das abweichende Verh. des *Monocylesters* (IV) u. des *Dicylesters* (V) von II bei der therm. Spaltung u. der Red. von methylalkoh. Silbernitrat macht die Formel von Äthern von II für die Tocopherole nicht wahrscheinlich. I zeigte sich nicht ungesätt. bei der Behandlung mit Brom oder Kaliumpermanganat. Katalyt. nimmt es langsam 4 Mole Wasserstoff auf. Dagegen zeigte synthet. *5-Oxy-4,6,7-trimethylcumaranon* bemerkenswerte Ähnlichkeit im Absorptionsspekt. (Maximum ca. 2930 Å) u. den reduzierenden Eigenschaften. Kristallograph. Messungen am *Allophanat* von I sichern für letzteres die C_{28} -Formel.

Versuche. α -Tocopherolallophanat, $C_{31}H_{52}O_4N_2$, vom F. 158—159°, ist opt.-inaktiv. — α -Amyrinallophanat, F. 273—275°, durch Absorption an Tierkohle aus Methanol u. Elution mit Aceton. Zur Oxydation des β -Tocopherolallophanats wurden 145 mg, gelöst in Hexan, 12 Stdn. mit 3%/ig. Kaliumpermanganatlg. geschüttelt. Daraus ein *p*-Phenylphenacylester vom F. 84° aus Methanol. — *Durohydrochinon* (II), F. 223—224°, aus der therm. Spaltung von 600 mg Öl aus Weizen, hergestellt nach Mitt. II (l. c.). Aus den PAe.-Mutterlaugen kryst. Pseudocumohydrochinon, F. 165—166°.

das mit synthet. keine Depression ergab. — *Durohydrochinondicetyläther*, $C_{42}H_{78}O_2$, farblose wachsige Krystalle, F. 81—84°, aus II (3 g), Methyläthylketon (80 ccm), Cetyljodid (6,3 g) u. wasserfreiem Kaliumcarbonat (2,55 g) beim Kochen unter Rückfluß in N_2 -Atmosphäre. — *Monocetyläther*, $C_{26}H_{40}O_2$, wachsige Krystalle, F. 98°, aus Methanol-Pae., aufgearbeitet aus den Mutterlaugen des obigen. — *O-Monobenzoyldurohydrochinon*, $C_{17}H_{18}O_3$, prismat. Nadeln, F. 221—223°, aus II, Benzoylchlorid u. Pyridin bei 0°. — *O-Benzoyldurohydrochinonallylester*, $C_{20}H_{22}O_3$, Nadeln, F. 111—112°, aus obigem mit Kaliumpulver u. Allylbromid in Toluol. Bei Erhitzen wird die Allylgruppe abgespalten. — *Monoallyläther* von II, $C_{13}H_{18}O_2$, Nadeln, F. 108°, aus Pae. aus obigem erhalten durch Behandlung mit 3%ig. methylalkoh. Kalilauge. Kochen unter Rückfluß spaltet die Allylgruppe ab. *Durochinon* wird isoliert. Krystallograph. Messungen wurden an den monoklinen Krystallen des Allophanats von β -Tocopherol ausgeführt. (J. chem. Soc. [London] 1938. 253—58. Febr. 1938.)

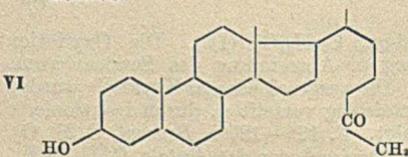
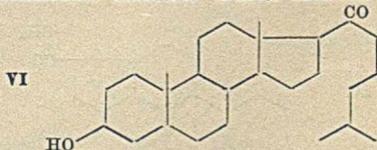
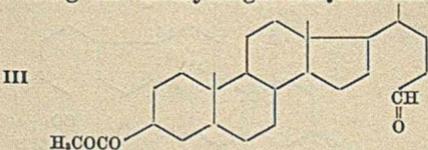
WALLENFELS.

L. Ruzicka und K. Hofmann, *Sexualhormone*. XXIV. *Über die Anlagerung von Acetylen an die 17-ständige Ketogruppe bei trans-Androsteron und Δ^5 -trans-Dehydroandrosteron*. (XXIII. vgl. C. 1937. II. 2370.) Die Acetylenanlagerung an die 17-ständige Ketogruppe im *trans-Androsteron* (I) u. Δ^5 -*trans-Dehydroandrosteron* (II) läßt sich im Gegensatz zu anderen Ketonrkk. dieser Verb.-Reihe leicht durchführen. Es entsteht so das Δ^5 -17-*Äthinylandrosten-3-trans, 17-diol* (III) u. das entsprechende Androsteranderiv. (IV). I ist aus II durch katalyt. Hydrierung leicht zugänglich. Aus beiden Diolen wurde je nach den Bedingungen das Mono- bzw. Diacetat bereitet.

Versuche. Δ^5 -17-*Äthinylandrosten-3-trans-17-diol*, $C_{21}H_{30}O_2$ (III): In eine Lsg. von K in fl. NH_3 wird bis zur Entfärbung Acetylen eingeleitet u. mit einer Lsg. von II in Bzl.-Ä. versetzt u. 12 Stdn. gerührt. Das Rk.-Prod. wird mit Eis zersetzt. Nach Entfernung nicht umgesetzten Ketons mit GIRARD-Reagens wurden aus A.-Pentan Prismen erhalten. F. 240—242°. *Monocetat*, $C_{23}H_{32}O_3$, durch Acetylierung mit Acetanhydrid in Pyridin in der Kälte. Nadeln aus Methanol, F. 175—176°. *Diacetat*, $C_{25}H_{34}O_4$. Durch 20-std. Kochen mit Acetanhydrid in Pyridin. Nadeln aus Hexan. F. 169—169,5°. Durch Verseifung des Diacetats mit 5%ig. KOH unverändertes III. — 17-*Äthinylandrosten-3-trans-17-diol*, $C_{21}H_{32}O_2$, wie oben aus I. F. 255—257°. 3-*Monocetat*, $C_{23}H_{34}O_3$, F. 205—207°. *Diacetat*, $C_{25}H_{36}O_4$. F. 199—200°. (Helv. chim. Acta 20. 1280—82. 1/10. 1937. Zürich, Eidg. Techn. Hochschule.)

WALLENFELS.

L. Ruzicka, M. Oberlin, H. Wirz und Jules Meyer, *Sexualhormone*. XXV. *Zur Kenntnis der Oxydation von gesättigten Sterinderivaten mit Chromtrioxyd*. (XXIV. vgl. vorst. Ref.) Es wird eine Übersicht über die bisher aufgefundenen Prodd. der Oxydation von gesätt. Sterinderiv. mit CrO_3 gegeben. Neue neutrale Prodd. der Oxydation von *Epicholestanolacetat* (I) werden beschrieben. Bei der Oxydation in Eisessigsig. bei etwa 90° entstand als Hauptprod. *Androsteronacetat* (II). Durch fraktionierte Krystallisation wurde aus der Mutterlauge hiervon ein Semicarbazon vom F. 224,5 bis 225° erhalten, dessen Analysen auf den 3-*Epiacetoxyallocholanaldehyd* (III) stimmten. Daneben ließen sich noch Anteile vom F. 240—265° fassen, die in der Hauptsache einer neuen Ketoverb. entsprechen. In größerer Ausbeute (etwa 5%) wurde diese bei der Oxydation bei 20—30° erhalten. Das Gemisch der Semicarbazone wurde gespalten, verseift u. umkryst. u. so ein *Oxyketon* vom F. 181—182,5° (IV oder VI) erhalten. Oxydation führte zum Diketon (V). Das gleiche Oxyketon haben OUCHAKOW, EPIFANSKY u. TSCHINAËVA, C. 1938. I. 3926 beschrieben. Aus IV wurde durch Umsetzung mit Methylmagnesiumjodid das 25-*Oxycholestanol* bereitet. Durch Konden-

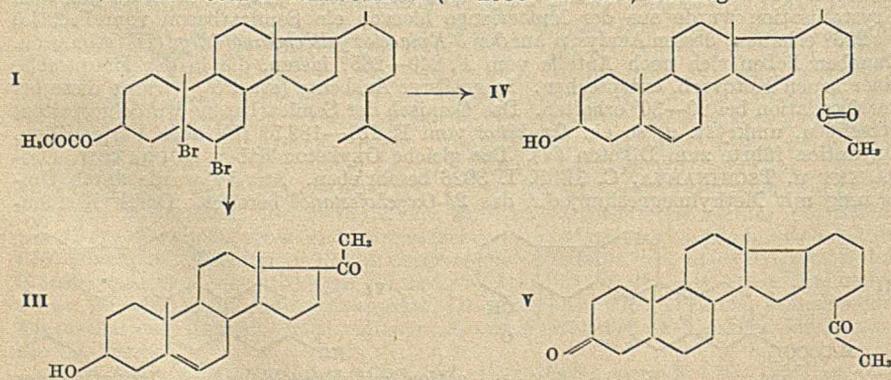


sation mit Benzaldehyd u. Oxydation der Benzylidenverb. mit CrO_3 entstand die 3-*Epioxyallocholensäure* (VII), die durch F. u. Misch-F. der Säure selbst u. des Methyl-esters mit Präpp. identifiziert wurde, die DALMER u. Mitarbeiter (C. 1935. II. 3780) aus *Cholestanolacetat* erhielten. IV ist somit

als *Epinorcholestan-3-ol-25-on* oder als *Methyl-(3-epioxyhomoallocholan-yl)-keton* zu bezeichnen. Im Hahnenkammtest war es sehr schwach wirksam (3 mg = 1 intern. HKE), im ALLEN-DOISY- u. CORNER-CLAUBERG-Test unwirksam. V war in allen Testen unwirksam.

Versuche: *3-Epiacetoxyallocholanaldehyd* (III). Bei der Oxydation nach der C. 1934. II. 2695. 2696 beschriebenen Meth. wird in kleiner Menge neben dem Semicarbazon von II ein Gemisch vom F. 230—240° erhalten. Hieraus durch Auskochen mit wenig Methanol u. Umkrystallisierung des herausgelösten Anteils aus Methanol Nadelchen, $C_{27}H_{45}O_3N_3$, F. 224,5—225,5. — *Ketonalkohol*, $C_{26}H_{44}O_2$. Durch Oxydation bei 20—30°, Überführung in die Semicarbazone, Krystallisierung u. Spaltung u. erneute Krystallisierung u. Verseifung wurden nach dem Umkrystallisieren aus Methanol u. Sublimation Nadeln vom F. 181—182,5° gewonnen. *Acetat*, $C_{28}H_{46}O_3$, F. 111°. *Semicarbazon*, $C_{27}H_{47}O_2N_3$, F. 221—223°. — *Diketon*, $C_{25}H_{44}O_2$ (V), durch Oxydation von IV mit CrO_3 in Eisessig. Blättchen aus Methanol-W. F. 139,5 bis 140,5°. — *25-Oxycholestanol*, $C_{27}H_{48}O_2$, durch Umsetzung des Acetats von IV mit äther. GRIGNARD-Lösung. Nach der Aufarbeitung wurde mit 0,1-n. alkoh. NaOH verseift. F. 191—193°. *Monoacetat*, $C_{29}H_{50}O_3$. Durch Acetylierung in Pyridin in der Kälte. F. 154°. — *3-Epioxyallocholansäure*, $C_{24}H_{40}O_3$. Das Acetat von IV wurde in Eisessig mit Benzaldehyd versetzt u. mit HCl gesättigt. Das Rk.-Prod. ließ sich nicht krystallisieren. Es wurde mit CrO_3 in 90%ig. Essigsäure stehen gelassen. Die sauren Rk.-Prodd. wurden mit 0,3-n. KOH verseift. Durch Umkrystallisieren aus Aceton u. Hexan Säure vom F. 218—220°. *Methylester*, $C_{25}H_{42}O_2$, durch Methylierung mit Diazomethan, F. 168—170°. (Helv. chim. Acta 20. 1285—90. 1/10. 1937.) WALLENFELS.

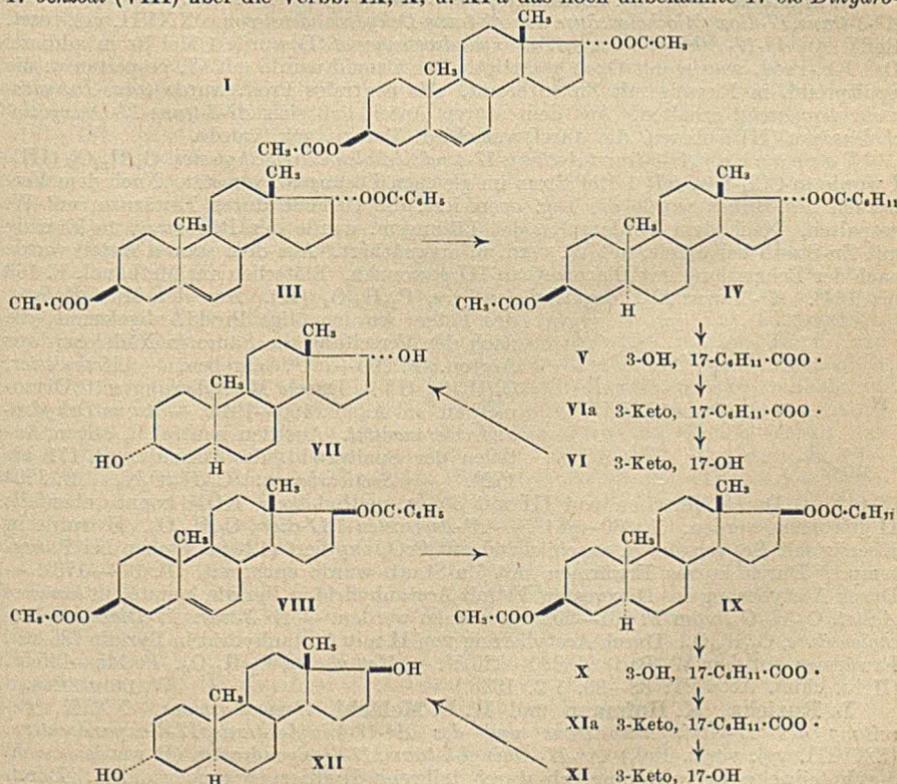
L. Ruzicka und Werner H. Fischer, *Sexualhormone*. XXVI. *Zur Kenntnis der Oxydation von Cholesterinacetatdibromid mit Chromtrioxyd*. (XXV. vgl. vorst. Ref.) Es wird eine Übersicht über die von RUZICKA u. Mitarbeitern u. anderen Autoren aufgefundenen Abbauprodd. bei der Oxydation von Dihalogeniden von ungesätt. Sterinderivv. mit CrO_3 gegeben u. neue Prodd. dieser Rk. werden beschrieben. Aus *Cholesterinacetatdibromid* (I) wurden neben der Hauptmenge von *trans-Dehydroandrosteronacetat* (II) ein Gemisch von Semicarbazonen erhalten, aus dem nach der Spaltung ein *Oxyketon*, $C_{26}H_{42}O_2$ (IV) abgetrennt wurde. Es konnte durch Überführung ins Monoacetat u. Benzoat u. Oxydation zum Diketon charakterisiert werden. Durch Hydrierung u. nachfolgende Oxydation wurde aus ihm das Diketon V gewonnen, das mit dem aus *Epicholestanonacetat* erhaltenen Präp., dessen Konst. feststeht, ident. war. Dem Oxyketon kommt daher Formel IV des Δ^5 -*Norcholesten-3-trans-ol-25-on* zu. IV u. V sind im Kapaunen- u. Rattentest unwirksam. Aus den methylalkoh. Mutterlaugen von IV wurde nach fraktionierter Krystallisation das Δ^5 -*Pregnenolon* (III) gewonnen u. so der Befund von FUJII u. MATSUKAWA (C. 1936. II. 1354) bestätigt.



Versuche: Δ^5 -*Norcholesten-3-trans-ol-25-on*, $C_{26}H_{42}O_2$ (IV). Die Oxydation von I erfolgte bei 28—30°. Nach Aufarbeitung u. Abtrennung des Semicarbazons von II blieb die Mutterlauge monatelang stehen. Die ausgeschiedenen Krystalle wurden gereinigt. F. 220°. Die Spaltprodd. wurden vorsichtig verseift u. durch fraktionierte Krystallisation nach dem Dreieckschema gereinigt. F. 125—127°. *Benzoat*, $C_{33}H_{46}O_3$, F. 144—145°. *Acetat*, $C_{28}H_{44}O_3$, F. 141,5—142°. *Semicarbazon des Acetats*, $C_{29}H_{47}O_3N_3$,

F. 237—238°. Verseifung des analysenreinen Acetats ergab **IV** mit dem F. 126—127°. Bei der Farbbrk. nach LIEBERMANN-BURCHARDT zeigt **IV** denselben Farbübergang von Violett über Blau in Grün wie Cholesterin. — Durch milde Oxydation des Dibromids von **IV** mit CrO₃ entstand nach der Entbromung ein *Diketon* vom F. 128—129°. Hydrierung u. Oxydation von **IV** lieferte nach F. u. Misch-F. das beschriebene gesätt. *Diketon V*. F. 139,5—140°. — Δ^5 -*Pregnenolon* (**III**). Durch fraktionierte Krystallisation der aus den leicht lösl. Oxyketonen bereiteten Semicarbazone der Acetate wurde eine Fraktion vom F. 240—249° erhalten, die nach der Spaltung u. Umkrystallisierung aus W.-Methanol in der Mutterlauge das *Pregnen-3-ol-20-on* vom F. 190—191° lieferte. Acetat, C₂₃H₃₄O₃, F. 147—147,5°. (Helv. chim. Acta 20. 1291—97. 1/10. 1937.) WALLEN.

L. Ruzicka und **H. Kägi**, *Sexualhormone*. XXVII. Über 17-*cis*- und 17-*trans*-isomere Diole und Oxyketone des Androstans und Androstens. (XXVI. vgl. vorst. Ref.) Es wurden zur physiol. Prüfung u. zum Vgl. der partiellen Verseifbarkeit der Diester zur Monoestern neue stereoisomere androgene Stoffe dargestellt. Die zur Oxydation notwendigen nur in Stellung 3 verseiften Diolderivv. wurden durch partielle Verseifung der Diester gewonnen. Die Ausbeute ist beim Δ^5 -*Androsten-3-trans-17-trans-dioldiacetat* (**I**) (RUZICKA, WETTSTEIN, C. 1935. II. 3662; BUTENANDT, HANISCH, C. 1935. II. 3662) sehr schlecht, besser beim 3-Acetat-17-benzoat wegen der langsameren Verseifbarkeit der Benzoatgruppe. Bei den 3-*cis*, 17-*trans*-Verbb. sind die Verhältnisse noch ungünstiger. Vff. gingen daher vom *Androsten-3-trans, 17-transdiol-3-acetat-17-hexahydrobenzoat* (**IV**) aus, das sie durch katalyt. Red. des entsprechenden Δ^5 -*Benzoates* (**III**) erhielten. Hierin ließ sich die 3-ständige Acetatgruppe verseifen, ohne daß die 17-ständige Estergruppe wesentlich angegriffen wurde. Der so erhaltene *Monoeester* (**V**) wurde mit CrO₃ zur 3-*Ketoverb.* (**VI a**) oxydiert. Diese wurde zum *Dihydrotestosteron* (**VI**) verseift, das zum *Androsten-3-cis, 17-transdiol* (**VII**) hydriert wurde. In analoger Weise wurde ausgehend vom Δ^5 -*Androsten-3-trans-17-cis-diold-3-acetat-17-benzoat* (**VIII**) über die Verb. **IX**, **X**, u. **XI** a das noch unbekannte 17-*cis*-*Dihydro-*



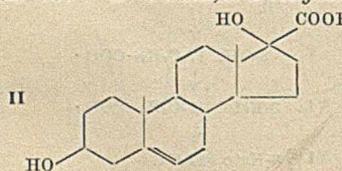
testosteron (XI) u. das *Androstan-3-cis,17-cis-diol* (XII) bereitet. Das *17-cis-Hexahydrobenzoat* (IX) war schwerer verseifbar als die analoge 17-trans-Verbindung. — Bei der physiol. Austestung ergab sich, daß die 17-cis-Verbb. durchschnittlich 15–25-mal weniger wirksam waren als die sonst gleich gebauten 17-trans-Verbb., mit Ausnahme von Δ^5 -*Androsten-3-trans,17-cis-diol*, das nur 5-mal geringere Wirksamkeit als das Analogon zeigte.

Versuche. *Androstan-3-trans,17-trans-diol-3-acetat-17-hexahydrobenzoat*, $C_{28}H_{44}O_4$ (IV). III wurde mit 4 Mol H_2 in Eisessig mit PtO_2 als Katalysator reduziert. IV wurde mit W. ausgefällt. Nadeln aus A., F. 134–135°. — *Androstan-3-trans-17-trans-diol-17-hexyhydrobenzoat*, $C_{26}H_{42}O_3$ (V). IV wurde mit 1 Mol 0,1-n. NaOH bei Zimmertemp. geschüttelt. V scheidet sich aus. Ausbeute: 75% der Theorie. Blättchen aus A., F. 167,5–168°. — *Androstan-3-on-17-trans-ol-hexahydrobenzoat* (VI a). V wurde in Eisessig gelöst u. mit CrO_3 über Nacht stehen gelassen. Amorphe Substanz, F. 164–165°. — *Androstan-3-on-17-trans-ol* (Dihydrotestosteron) $C_{19}H_{30}O_2$ (VI). Durch 2-std. Kochen von VI a mit 0,1-n. NaOH u. Methanol. Aus Essigester Drusen, F. 181,5–182,5°. — *Androstan-3-cis,17-trans-diol* (VII). Durch katalyt. Hydrierung von VI. F. 223°. — *Androstan-3-trans,17-cis-diol-3-acetat-17-hexahydrobenzoat* (IX). Darst. analog zur trans,trans-Verbindung. Zähes Öl. — *Androstan-3-trans,17-cis-diol-17-hexahydrobenzoat*, $C_{26}H_{42}O_3$ (X). F. 208,5–209,5°. Gleiche Substanz durch Hydrierung von Δ^5 -*Androsten-3-trans,17-cis-diol-17-benzoat* mit PtO_2 in Eisessig. — *Androstan-3-on-17-cis-ol-hexahydrobenzoat*, $C_{26}H_{40}O_4$ (XI a). F. 137,5–138°. — *Androstan-3-on-17-cis-ol*, $C_{19}H_{30}O_2$ (XI). F. 179,5–180°. — *Acetat*, $C_{21}H_{32}O_2$. Mit Acetanhydrid in Pyridin. F. 150–151°. — *Androstan-3-cis-17-cis-diol*, $C_{19}H_{32}O_2$ (XII). Red. mit PtO_2 als Katalysator in Eisessig + HBr. Verseifung des teilweise acetylierten Hydrierungsprod. mit 1-n. NaOH. Aus Essigester Nadelchen, F. 227–228°. (Helv. chim. Acta 20. 1557–64. 1/12. 1937.)

WALLENFELS.

L. Ruzicka und K. Hofmann, *Sexualhormone*. XXVIII. *Bereitung der Δ^5 -3-trans,17-dioxyätiocolensäure aus Δ^5 -trans-Dehydroandrosteron*. (XXVII. vgl. vorst. Ref.) An Δ^5 -17-Äthynyl-3-trans,17-dioxyandrostenacetat (I) wurde 1 Mol Brom addiert. Das Rk.-Prod. wurde mit Ozon gesättigt. Das Ozonid wurde mit W. gespalten u. die Spaltprodd. in Eisessig mit Zn entbromt. Als neutrales Prod. wurde *trans-Dehydroandrosteronacetat* erhalten. Aus dem sauren Anteil ließ sich Δ^5 -3-trans-17-Dioxyätiocolensäure (II) isolieren, die durch verschied. Derivv. gek. wurde.

Versuche. Δ^5 -3-trans-Acetoxy-17-oxyätiocolensäuremethyl ester, $C_{23}H_{34}O_5$ (III). I wurde in CCl_4 -Lsg. mit 1 Mol Brom im gleichen Lösungsm. versetzt. Nach dem Verbrauch des Broms wurde die Lsg. ozonisiert, die Ozonide durch Erwärmen mit W. gespalten. Nach dem Verdampfen des Lösungsm. wurde der Rückstand in Eisessig mit Zn-Staub behandelt, mit W. verd. u. ausgeäthert. Aus dem sauren Anteil wurde nach der Behandlung mit Diazomethan III gewonnen. Blättchen aus Methanol, F. 163 bis 164°. Δ^5 -3-trans,17-Dioxyätiocolensäure, $C_{20}H_{30}O_4$ (II). Aus den Mutterlaugen

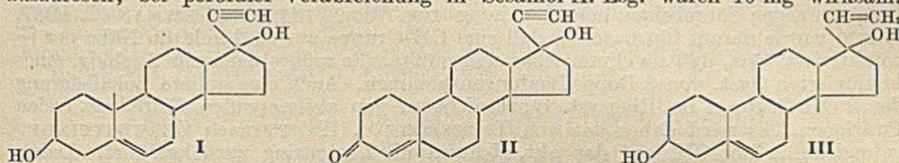


des Esters wurden ölige Prodd. abgetrennt, die nach der Verseifung die Säure in Nadelchen aus Aceton, F. 260–261°, ergeben. — *Methylester*, $C_{21}H_{32}O_4$ (IV). Durch Methylierung mit Diazomethan in Ä., F. 190–191°. — *trans-Dehydroandrosteronacetat*. Aus den neutralen, öligen Anteilen der Spaltprodd. des Ozonids. F. 171 bis 172°. — *Semicarbazon*, $C_{22}H_{33}O_3N_3$, F. 270° (Zers.). — Durch Verseifen von III mit 3%ig. methylalkoh. KOH konnte ebenfalls II gewonnen werden. F. 260–261°. — Δ^4 -*Androsten-3,17-dion*, $C_{19}H_{26}O_2$. II wurde in Eisessig mit Br_2 versetzt u. anschließend mit CrO_3 oxydiert (12-std. Stehen bei Raumtemp.). Durch kurzes Erwärmen mit Zn-Staub wurde entbromt. F. 172–173°. — Durch Acetylierung des Dioxyesters IV mit Acetanhydrid in Pyridin konnte ein *isomeres Acetat*, $C_{23}H_{34}O_5$, vom F. 201–202° gewonnen werden. — Δ^5 -3-trans,17-Diacetoxyätiocolensäure, $C_{24}H_{34}O_6$. Durch Acetylierung von II mit Acetanhydrid in Pyridin (36-std. Erwärmen auf dem W.-Bad) F. 220–220,5°. — *Methylester*, $C_{25}H_{36}O_6$. F. 145–145,5°. (Helv. chim. Acta 21. 88–93. 1/2. 1938.)

WALLENFELS.

L. Ruzicka, K. Hofmann und H. F. Meldahl, *Sexualhormone*. XXIX. *Bereitung des 17-Äthynyltestosterons und des Δ^5 -17-Vinyl-3-trans,17-dioxyandrostens*. (XXVIII. vgl. vorst. Ref.) Δ^5 -17-Äthynyl-3-trans,17-dioxyandrosten (I) wurde sowohl durch teilweise Dehydrierung, als durch teilweise Hydrierung umgewandelt. Durch

Umsetzung des I mit Aceton in Ggw. von tert. Al-Butylat entsteht in guter Ausbeute das 17-Äthinyltestosteron (II). Der Unterschied in der spez. Drehung zwischen I u. II beträgt 142°, in annähernder Übereinstimmung mit dem Unterschied zwischen Δ^5 -Androstendiol u. Testosteron (= 159°). II wurde noch durch sein Oxim charakterisiert. Für das Vorliegen einer α,β -ungesätt. Ketogruppe spricht die UV-Absorption bei 238 m μ . An die Äthinylgruppe des I wurde katalyt. mit Ni in alkoh. Lsg. bei Raumtemp. 1 Mol H₂ angelagert u. das Δ^5 -17-Vinyl-3-trans, 17-dioxyandrosten (III) erhalten, dessen 3-Monoacetat mit Acetanhydrid-Pyridin bei Raumtemp. bereitet wurde. III u. das III-Acetat scheinen auf Grund der FF. mit den von KUWADA u. YAGO (C. 1937. I. 3808) beschriebenen Verbb. nicht ident. zu sein. Vorläufige Unters. der physiol. Wirksamkeit der neuen Verbb. ergaben eine Bestätigung der von INHOFFEN u. HOHLWEG, Naturwiss. 26 [1938]. 96 beschriebenen progesteronartigen Wirksamkeit des II. An älteren, kastrierten, mit Follikelhormon vorbehandelten weiblichen Kaninchen scheinen 4—6 mg II bei subcutaner Injektion eine positive Corpus luteum-Hormonrk. auszulösen; bei peroraler Verabreichung in Sesamol-A.-Lsg. waren 10 mg wirksam.



Versuche. 17-Äthinyltestosteron, C₂₁H₂₈O₂ (II). 500 mg I in 10 g trockenem Aceton lösen, mit der Lsg. von 1 g tert. Al-Butylat in 40 cm absol. Bzl. versetzen u. 20 Stdn. kochen; nach dem Abkühlen mit 100 cm Ä. verd., mit 2-n. H₂SO₄ u. W. waschen; aus Essigester umlösen, F. 270—272°, $[\alpha]_D^{20} = +22,5^\circ$ (in Dioxan), Ausbeute 60%. — II-Oxim, C₂₁H₂₉O₂N. Aus II durch 5-std. Kochen mit Hydroxylamin-acetat in Ä.; Rk.-Prod. mit W. fällen u. aus verd. A. umkrystallisieren, F. 234—235° (Zers.). — Δ^5 -17-Vinyl-3-trans, 17-dioxyandrosten, C₂₁H₃₂O₂ (III). 500 mg I in 15 cm Feinsprit mit wenig akt. Ni-Katalysator bei Raumtemp. hydrieren, bis 1 Mol H₂ aufgenommen ist, vom Katalysator filtrieren, Lsg. im Vakuum stark einengen, öligen Rückstand mit wenig kaltem Methanol zur Krystallisation bringen; Nadeln aus Methanol, F. 183—184°, $[\alpha]_D = -84^\circ$ (in Dioxan). — 3-Monoacetat, C₂₃H₃₄O₃. 100 mg III mit 90 mg Acetanhydrid in 1 cm Pyridin im zugeschmolzenen Röhrchen 24 Stdn. bei Raumtemp. stehen lassen, Lösungsm. im Vakuum entfernen, Rückstand mit Ä. aufnehmen u. reinigen; aus Methanol umlösen, F. 160—161°; dieselbe Substanz wird auch bei der Hydrierung des I-acetates mit Ni-Katalysator nach vorst. Vorschrift erhalten. Durch 1-std. Kochen mit 1-n. methylalkoh. KOH wurde das 3-Acetat zu III verseift. (Helv. chim. Acta 21. 371—74. 15/3. 1938.)

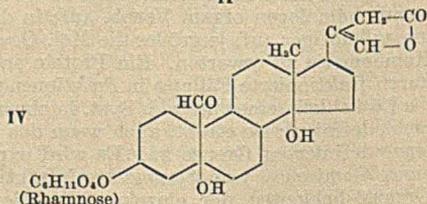
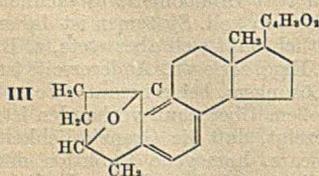
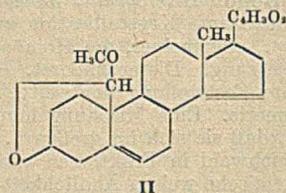
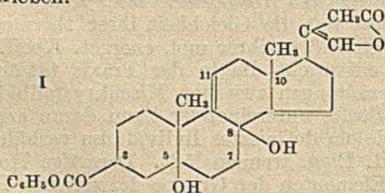
WOLZ.

A. Bonot, Heterogenität proteidischer Systeme und Homöomerie ihrer Komponenten. Die gemeinsame Krystallisation zweier Körper hat die Gleichheit ihrer thermoelast. Koeff. u., allgemeiner, die Homöomerie (= Gleichheit ihrer mol. energet. Koeff.) zur Voraussetzung. Dieser theoret. Folgerung entspricht die in der Praxis tatsächlich gemachte Feststellung der weitgehenden Beziehungen zwischen Mischkrystallbildg. u. Homöomerie. Eine Mischung homöomerer Stoffe untereinander kann daran erkannt werden, daß sie sich im großen u. ganzen wie ein definiertes Individuum verhält, das sich gleichwohl in Fraktionen von verschied. Eigg. trennen läßt. Derartige Homöomergemische weisen Ähnlichkeit mit den Elementen der Gruppe der seltenen Erden u. mit homologen organ. Verbb. auf; in diesen letzteren tritt Homöomerie tatsächlich um so häufiger auf, je größer die Mol.-Geww. werden. Bes. in koll. Systemen ist daher Homöomerie zu erwarten. Ein Protein erscheint einheitlich, läßt sich aber stets, z. B. durch fraktionierte Fällung in Fraktionen mit verschied. Eigg. zerlegen. Andererseits ist die Löslichkeit eines proteid. Syst. in einem gegebenen Lösungsm. bei konstanter Temp. nicht definiert; sie strebt, auch wenn das Protein in großem Überschuß vorhanden ist, einer definierten Grenze zu. Es wird experimentell gezeigt, daß die Grenzlöslichkeit eines Gemisches von Serumalbuminfraktionen eine lineare, homogene Funktion der Grenzlöslichkeiten der einzelnen Fraktionen ist; sie liegt zwischen diesen Löslichkeiten der Fraktionen u. wird durch den Anteil der Komponenten in dem Gemisch bestimmt. Wie theoret. unter Anwendung des Verteilungsgesetzes gezeigt wird, handelt es sich hier um eine Eig., die für die Homöomerie der untersuchten Fraktionen charakterist. ist. — Eine Unters. der Dilatation der verschied. kryst. Serumalbuminfraktionen

bestätigt vom thermoelast. Standpunkt aus die Annahmen über die Homöomerie der Syst.-Komponenten. Die Hydratation des Serumalbumins hängt zwischen 20 u. 60° von der Temp. sehr wenig ab. Dieser Umstand erlaubt es, angenähert festzustellen, welcher Teil des an den Suspensionen gemessenen Ausdehnungskoeff. α der Mutterlauge u. welcher den Krystallen selbst zukommt. Zwischen 20 u. 60° liegt α für Serumalbumin im Mittel bei $4,4 \cdot 10^{-4}$ pro Grad, bezogen auf die D. bei 22°. — Der Begriff der Homöomerie der Komponenten eines proteid. Syst. gibt auch eine Deutung für die biol. Rolle dieser Substanzen. Auf Grund seiner Heterogenität stellt sich ein Protein als ein micellares Gewirr dar; jede Art von Micellen besitzt bes. Eigg., u. das gesamte Syst. ist eine Kombination dieser Eigg.; erst dadurch erhält es die Möglichkeit, in derartig komplexer Weise in Erscheinung zu treten. (Ann. Chim. [11] 8. 425—55. Dez. 1937.)

H. ERBE.

Louis F. Fieser und Robert P. Jacobsen, Convallatoxin. TSCHESCHE u. HAUPT (C. 1936. I. 2749) haben für *Anhydroconvallatoxygeninbenzoat* die Formel I aufgestellt, die der schweren Hydrierbarkeit der Kerndoppelbindung u. der Widerstandskraft der OH-Gruppen gegen Säurebehandlung Rechnung trug. Von FIESER u. NEWMAN (C. 1937. I. 878) wurde darauf hingewiesen, daß eine OH-Gruppe am C₈ durch die Nähe der \bar{C} so aktiviert wäre, daß sie eliminierbar sein müßte. Es müßte dann zur Ausbildg. eines konjugierten Syst. von 3 Doppelbindungen kommen. Auch eine andere Lokalisierung der 2 OH-Gruppen im Ringsyst. führt nicht zu von aktivierenden Einflüssen freien Positionen. Es wird daher das von TSCHESCHE u. HAUPT nach ZEREWITTINOFF gefundene 2. Mol CH₄ auf das akt. H-Atom im Lactonring zurückgeführt. Daher enthält I nur eine freie OH-Gruppe. Unter Berücksichtigung der schweren Hydrierbarkeit von I wird vorgeschlagen, \bar{C} u. verbleibendes O-Atom in die Seitenkette am C₁₀ als Aldehydgruppe zu verlegen. Die für I vorgeschlagene Struktur ist daher die von Anhydrostrophanthidin, für das JACOBS u. COLLINS (C. 1924. II. 339) den F. von 287 bis 289° angeben, während TSCHESCHE u. HAUPT 279—281° gefunden haben. Die Tatsache, daß I nicht mit Ketonreagenzien reagiert, wird mit der starken Hinderung dieser angulären Gruppe am C₁₀ erklärt. — Es wurden nun Verb. an beiden Reihen direkt verglichen. Durch Alkoholyse mit HCl-haltigem Methanol bei 40° konnte aus Convallatoxin (V) in 24%ig. Ausbeute ein zuckerfreies Prod. kryst. erhalten werden. Es erwies sich als ident. mit *Oxidodianhydrostrophanthidinmethylal* (II) von JACOBS u. COLLINS. *Dianhydrostrophanthidin*, sein *Acetat* u. *Trianhydrostrophanthidin* (III) waren mit den entsprechenden Convallatoxinverb. identisch. Ebenso waren bei direktem Vgl. die *Benzoate der Monoanhydroverb.* gleich (in Übereinstimmung mit Ergebnissen von TSCHESCHE). Auch die Möglichkeit einer Isomerie der beiden Geneine am C₅ ist ausgeschlossen. Wenn der Zuckerrest in Analogie zu den anderen Herzgiften am C₃ hängt, kommt dem V die Formel IV zu. Die größere Herzwirksamkeit gegenüber den anderen Glucosiden der gleichen Gruppe wird dem anderen Zuckerrest zugeschrieben.



Versuche. *Oxydodianhydroconvallatoxygeninmethylal*, C₂₄H₃₀O₄ (II). V wurde in absol. Methanol suspendiert, das 2,5% HCl enthält. 10 Tage bei 40° stehen gelassen. schließlich $\frac{1}{4}$ Stde. auf 100° erwärmt u. auf 4° gekühlt. Glänzende, farblose Nadeln aus Ä.-Hexan, F. 251—254°. $[\alpha]_D^{29} = -135^\circ$. — *Dianhydrostrophanthidin*, C₂₃H₂₈O₄.

Durch Erhitzen von Vorst. mit 50%ig. Methanol, enthaltend 2% HCl. Mit W. ausgefällt in 50%ig. A., enthaltend 2% HCl, gelöst u. 20 Min. gekocht. Farblose Nadeln aus Methanol F. 231—235°. — *Acetat* flache Nadeln, 203—208°. — *Trianhydrostrophanthidin*, C₂₃H₂₆O₃. Durch Umsetzung des Dianhydroprod. mit konz. HCl. Glänzende, flache Nadeln, F. 135,5—136,5°. (J. Amer. chem. Soc. 59. 2335—39. 6/11. 1937 Cambridge, Mass., Harvard Univ.) WALLENFELS.

Hans Brockmann und Karl Maier, *Zur Kenntnis des Rottlerins*. Therm. Zers. von *Rottlerin* (u. seines Umwandlungsprod. vom F. 139—140° von C. 1937. II. 3899) ergibt Methylphloracetophenon. Methylierung von *Rottlerin* mit Diazomethan liefert eine kryst. Dimethylverb. vom F. 245—247°, die bei der katalyt. Red. in *Dimethyltetrahydrorottlerin*, F. 192—193°, übergeht, das auch aus Tetrahydrorottlerin mit Diazomethan entsteht. Neben den Bruttoformeln C₃₁H₃₀O₈ u. C₃₃H₃₀O₉ kommt für *Rottlerin* auch C₃₀H₃₂O₈ in Betracht. (Naturwiss. 26. 14—15. 7/1. 1938. Göttingen, Universität.) BEHRLE.

[russ.] **N. N. Kishner**, Untersuchungen auf dem Gebiete der organischen Chemie. Moskau-Leningrad: Akad. nauk. SSSR. 1937. (634 S.) 25 Rbl.

Joachim Löbering, Die Anwendung der chemischen Kinetik auf die Erforschung der Hochpolymeren. Borna: Noske in Komm. 1938. (IX, 75 S.) 8°. M. 3.50.

E. Biologische Chemie. Physiologie. Medizin.

E₁. Allgemeine Biologie und Biochemie.

N. B. Medwedewa, *Über das Phänomen der Autokatalyse in der Biologie*. Vers. einer Anwendung des chem. Begriffs der Autokatalyse auf verschiedenartige biol. Vorgänge (Bakteriophagie, Adaptation usw.). (Klin. Med. [russ.: Klinitscheskaja Medizina] 15. 1080—83. 1937. Ukrain. Akad d. Wiss.) BERSIN.

E. Bauer und S. Borsdyko, *Mutationen und die Struktur lebender Materie*. Unterss. über den Geh. an „traumat. Ammoniak“ bei Samen von *Crepis tectorum* ergaben, daß bei Samen mit einer größeren Anzahl von Mutationen die Fähigkeit, „traumat. Ammoniak“ zu bilden, geringer ist. (Biodynamica Nr. 14. 8 Seiten. 1936. Moskau, Timirjaseff-Inst. Biolog., Dep. General Biol.) MAHN.

B. J. Luyet, *Über die Absorption weicher X-Strahlen durch Kernmaterial*. Die Best. der Röntgenstrahlenabsorption von Zwiebelwurzelspitzen ergab in der Teilungszone eine stärkere Absorption. (Biodynamica Nr. 13. 4 Seiten. 1936. St. Louis, Univ., Dep. Biolog.) MAHN.

B. J. Luyet und P. M. Gehenio, *Zellpigmente gegenüber Vitalfärbungen in der spektralen Absorption durch lebende und tote Materie*. (Vgl. vorst. Ref.) Der bereits früher beschriebene Unterschied in der UV-Absorption zwischen lebenden u. toten Zellen ist anscheinend auf die Anwesenheit von Pigmenten zurückzuführen. In unpigmentierten Zellen können Vitalfärbungen die natürlichen Pigmente ersetzen. Bei vitalgefärbten Zellen kann geeignet filtriertes Licht aus dem sichtbaren Gebiet für das UV verwendet werden. (Biodynamica Nr. 24. 4 Seiten. 1936. St. Louis, Univ., Dep. Biolog. u. Normandy, Miss., Biodyn. Labor.) MAHN.

R. Bierich und A. Lang, *Über Potentialmessungen an Geschwulstgeweben*. Die Geopotentiale werden intracellulär mittels Redoxindikatoren, extracellulär mittels der elektrometr. Meth. gemessen. Die elektrometr. ermittelten Potentiale sind etwas negativer als die colorimetrischen. Es wurde der Einfl. verschied. Zusätze untersucht. (Biochem. Z. 287. 411—17. 1936. Hamburg, Univ., Krebsinstitut.) SCHUCHARDT.

E₂. Enzymologie. Gärung.

Henri Wahl, *Organische Katalysatoren*. Vf. berichtet über die katalyt. Wirkungen des Isatins auf Aminosäuren, der Methylaminderivv. auf Ketonsäuren. Er vergleicht sie mit den Wirkungen von Fermenten (synthet. Fermente). (Rev. gén. Matières colorantes, Teinture, Impress., Blanchiment Apprêts 41. 265—68. Juli 1937.) H. J. SCHMI.

Eijiro Yakushiji und Takeshi Mori, *Untersuchungen über das Cytochrom b*. Isolierung, Eigenschaften und seine Rolle im Reaktionsmechanismus der Zellatmung. Die Red. der drei Cytochromkomponenten in der ausgewaschenen Trockenhefe durch das Alkoholdehydroasesyst. wurde als abhängig von der Zugabe von Codehydrase befunden. Während die durch Na₂S₂O₄-Red. hergestellte Dihydrocodehydrase das Ozytochrom c nicht reduzieren kann, wird diese Red. bei passend eingestelltem Normalpotential

durch *Pyridinhämin* vermittelt. — *Cytochrom b* wurde aus Bäckerhefe isoliert u. als Trockenpräp. ziemlich rein erhalten (in oxydierter Form). Es zeigt in $\frac{1}{150}$ -n. NH_3 drei Banden: I. 640, II. 572, III. 540 $\mu\mu$; mit Hydrosulfit in Ggw. von KCN red. zwei Banden: I. 564, II. 532 $\mu\mu$. Das red. *Cytochrom b* ist ein *Hämochromogen* u. ist an der Luft autoxydabel. Das red. *Cytochrom b* wird durch *Oxycytochrom c* auch bei Vorhandensein eines Überschusses an $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$ oxydiert. Diese Oxydation wird durch KCN nicht gehemmt. Als *Häminverb.* weist *Cytochrom b* starke *Benzidinrk.* auf. Vf. nehmen an, daß *Cytochrom b* ident. ist mit dem freien *Hämatin* von KEILIN, fungierend als ein *Parahämatin*, welches wahrscheinlich die Rk. zwischen *Dihydrocodehydrase* u. *Oxycytochrom c* katalysiert. Durch Zusatz von Pyridin u. $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$ konnte *Cytochrom b-Hämatin* in ein typ. *Pyridinprotohämochromogen* umgewandelt werden. Durch Versetzen einer Lsg. von *Flavoprotein* mit *Protohämin* u. Hydrosulfit wird ein *Hämochromogen* erhalten, das mit *Cytochrom b* spektroskop. ident. ist. — Da *Cytochrom b* die Methylenblau red. beim Alkoholdehydrase-Codehydrasesyst. um so stärker verzögert, je mehr *Flavoprotein* vorhanden ist, besitzt *Cytochrom b* eine stärkere Affinität zu dem genannten Syst. als *Flavoprotein*. — Schließlich ergaben Verss., daß das oxydierte *Cytochrom b* sowohl durch das Alkoholdehydrase-Codehydrasesyst. wie auch durch die Lactatdehydrase mit Lactat deutlich red. wird. Aus den Verss.-Ergebnissen wird für den Mechanismus der Häminsyst.-Atmung auf das Schema: $\text{O}_2 \dots \text{Cytochrom c-Cytochrom b-Codehydrase-Dehydrase-Substrat}$ geschlossen. (Acta phytochim. 10. 113—23. Aug. 1937. Tokio, Univ.) SIEDEL.

Hideo Katagiri und Kosaku Masuda, *Das Absorptionsspektrum des Cytochroms*. (Vgl. C. 1937. II. 409.) Das siebenbandige Absorptionsspekt. des Brustmuskels von Honigbienen stimmt in der Lage u. der relativen Intensität der Banden (I. 605, II. 566, III. 550, IV. 539, V. 532, VI. 522, VII. 509 $\mu\mu$) mit den Spektren der Herzmuskel verschied. Tiere, von Hefen, *Asp. oryzae* u. Gerste ungefähr überein. Beim Erwärmen frischer Zellen auf 65° verschwindet Bande I, während eine neue asymm. Bande bei 590 $\mu\mu$ erscheint. Bei Anwesenheit von KCN verschwindet bei 45° Bande II u. teilweise auch Bande V, dafür treten schwache Banden bei ca. 575 u. 539 $\mu\mu$ auf. Bei Einw. von reduzierenden Agenzien wird das Auftreten einer Bande bei 560 u. einer schwachen bei 528 $\mu\mu$ beobachtet. — Die *Cytochrom b'*-Komponente besitzt zwei charakterist. Banden: 566 u. 532 $\mu\mu$. — Die *Cytochrom c'*-Komponente zeigt in wss. Lsg. fünf charakterist. Banden: I. 550, II. 539,5, III. 529,7, IV. 521,8, V. 509 $\mu\mu$; nach Red. zwei: I. 405—410, II. 667 $\mu\mu$. Die oxydierte *Cytochrom c'*-Komponente zeigt drei charakterist. Absorptionsbanden: I. symm., II. asymm. 519—535 (mit seinen Banden bei 519,3 u. 534,1) u. III. asymm. schwach 485 $\mu\mu$. (Mem. Coll. Agric., Kyoto Imp. Univ., chem. Ser. Nr. 9. 1—19. Kyoto, Univ. [Orig.: engl.] SIEDEL.

Eijiro Yakushiji, *Über die Absorptionsbanden des Oxycytochroms c*. Das aus Rinderherzmuskel gewonnene *Oxycytochrom c* zeigte im ZEISSschen Mikrospektroskop folgende Absorptionsspektren: A. 1% ig. Lsg. in W., 11 mm Schichtdicke (Sch.): I. 690—710, II. 620—630 $\mu\mu$; 5,5 mm Sch.: I. 560—568, II. 520—545 $\mu\mu$. B. $0,5\%$ ig. Lsg. in $\frac{1}{20}$ -n. HCl, 11 mm Sch.: I. 615—632, II. schwache Bande 565, III. ebenso bei 538, IV. 490—505 $\mu\mu$. — C. 95% ig. Lsg. in $\frac{1}{10}$ -n. Oxalsäure ($\text{pH} = 1,4$), 11 mm Sch.: I. 610—638, II. schwache Bande bei 560—570, III. 530—545, IV. 490—500 $\mu\mu$. — D. $0,5\%$ ig. Lsg. in $\frac{1}{10}$ -n. Bernsteinsäure ($\text{pH} = 2,8$); 11 mm Sch.: I. sehr schwache Bande bei 625, II. 560—570, III. 518—550 $\mu\mu$. — E. $0,5\%$ ig. Lsg. in $\frac{1}{10}$ -n. KH_2PO_4 ($\text{pH} = 4,6$), 11 mm Sch.: I. 560—570, II. 518—545 $\mu\mu$. — F. $0,5\%$ ig. Lsg. in $\frac{1}{20}$ -n. NaOH, 11 mm Sch.: I. 565—585, II. 525—555 $\mu\mu$. — Vf. zieht den Schluß, daß das Absorptionsspekt. des *Oxycytochroms c* ein *Hämatinspekt.* darstellt, das durch die äußerst bas. Eigg. des *Cytochroms c* kompliziert ist. — Schließlich wurde eine $0,054\%$ ig. Lsg. des *Oxycytochroms* im Quarzspektrographen nach ADAM-HILGERS (mit Fe-Bogen) photograph. aufgenommen. (Acta phytochim. 10. 125—28. Aug. 1937.) SIEDEL.

Tekeshi Mori, Kazuo Okunuki und Eijiro Yakushiji, *Über die katalytische Oxydation des Cytochroms c durch verschiedene Polyphenolase sowie durch einige Metallkomplexsalze und Pyridinhämine*. Die Verss. der Oxydation des *Cytochroms c* u. verschiedener *Phenylendiamine* u. *Polyphenole* ergaben bei uneinheitlichen *Indophenoloxydase*präp. (aus Bäckerhefe, Sojabohnenbrei u. den Pollen von Lilium *curratum*), daß die oxydat. Wrkg. durch CN u. CO gehemmt wird. Die CO-Hemmung ist durch Belichtung aufhebbar. Es scheinen bei den Präp. ein u. dasselbe, bzw. nahe verwandte Oxydationssysteme vorzuliegen. — Verss. mit extrahierten *Oxydasen* zeigten, daß *Lactariusoxydase* (I) der *Laccase* des Lackbaumes sehr nahesteht, während sich die

Oxydase aus *Octaviana* (*Hymenogastracee*) (II) u. die *Brenzcatechinoxidase* in Substratspezifität u. CO-Hembarkeit gleich verhalten. Nur I ist fähig, *p*-Phenylendiamin u. *Cytochrom c* zu oxydieren. Nach Verss. mit Co- u. Ni-Komplexsalzen sowie mit *Häminderivv.* teilen Vff. die *Oxydationskatalysatoren* hinsichtlich der Substratspezifität in drei Gruppen: 1. *Brenzcatechinoxidasegruppe*, auf *Brenzcatechin* eingestellt. (*Brenzcatechinoxidase* aus Kartoffel, II u. das Komplexsalz $\left[\begin{array}{c} \text{CoAmm}_4 \\ \text{CO}_3 \end{array} \right] \text{NO}_3 \cdot \frac{1}{2} \text{H}_2\text{O}$). — 2. *Lactariusoxydasegruppe*, auf *p*-Phenylendiamin, *Cytochrom c* u. viele Substrate unspezif. eingestellt (I, *Pyridinhäm.*, $\left[\begin{array}{c} \text{Co en} \\ \text{Cl}_2 \end{array} \right] \text{Cl}$, $\left[\begin{array}{c} \text{CoAmm}_5 \\ \text{Cl} \end{array} \right] \text{Cl}_2$). — 3. *Indophenoloxydasegruppe*, auf *p*-Phenylendiamin u. *Cytochrom c* spezif. wirkend. — Da *Cytochrom c* (III) nur durch diejenigen oxydativen Agenzien oxydiert wird, die auf *p*-Phenylendiamin (IV) oder *Nadi*-Reagens wirksam sind, nehmen Vff. zwischen III u. IV strukturelle Ähnlichkeit an. — Ferner wird der Mechanismus der Übertragungsrk. des *Pyridinhäm.*s bei der katalyt. Oxydation mehrerer Substrate einschließlich der des *Cytochroms c* diskutiert. — Schließlich werden Verss. über die Red. des oxydierten *Cytochroms c* durch *Dehydrasesysteme* beschrieben, sowie über die Kombination des *Cytochroms c* oder des *p*-Phenylendiamins mit den darauf oxydativ bzw. reduzierend wirkenden Agenzien. (*Acta phytochim.* 10. 81—112. Aug. 1937.) SIEDEL.

Eijiro Yakushiji, *Untersuchungen über die Polyphenolasen*. Aus *Lactarius piperatus* wurde durch Aceton- u. fraktionierte $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ -Fällung die *Polyphenolase* (I) dargestellt, die einen weiten Wrkg.-Bereich bzgl. Substituenten u. Stellungen der *Phenylhydroxyle* bzw. der *Aminogruppe* in Substratmoll. besitzt. Wenn die *Pilz-laccase* angreifen soll, muß wenigstens eine OH- bzw. NH_2 -Gruppe im Substratmol. frei bleiben. Bei *Monoxybenzolderivv.* werden nur diejenigen von der *Laccase* oxydiert, die Seitenketten in *o*-Stellung besitzen. — Das pH -Optimum für die Wrkg. der *Pilz-laccase* wurde je nach dem Substrat als verschied. befunden, für *Hydrochinon* u. *Eugenol* bei 6,2, für *Brenzcatechin* bei 7,0. Da das Präp. nach Red. mit $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$ eine *Hämochromogen*-Bande bei 550—560 μ besitzt, hält Vf. ein *Protohämatin* als Wrkg.-Gruppe für sehr wahrscheinlich. — Aus einer *Hymenogastracee* (*Octaviana*) wurde weiter eine *Brenzcatechinoxidase* (II) dargestellt, deren Wrkg.-Spezifität auf die *o*-hydroxylierten Polyphenole beschränkt ist. — *Cyanid* wirkt auf I u. II hemmend ein. CO wirkt nur auf II hemmend. Aminosäuren beschleunigen die Wrkg. von I u. II, u. zwar durch Potentialerniedrigung infolge Farbstoffbildung. (*Acta phytochim.* 10. 63—80. Aug. 1937. Tokio, Univ.) SIEDEL.

J. Leibowitz und **S. Hestrin**, *Spezifität von disaccharidspaltenden Enzymen*. Lsgg. von Takadiastase verlieren beim Erhitzen die Fähigkeit zur Spaltung von Saccharose sowie die (an sich geringe) Fähigkeit zum Spalten von α -Methylglucosid, behalten aber fast die gesamte Wrkg. gegen Maltose. Vf. sieht hierin eine Bestätigung seiner Vorstellungen (C. 1926. II. 899) über die Verschiedenheit von Takamaltase u. Takasaccharase, die er gegenüber WEIDENHAGEN (C. 1933. I. 2261) aufrecht erhält. — Ein Beweis für Unterschiede zwischen Hefemaltase u. Takamaltase ergibt sich daraus, daß bei Inkubation von Hefemaltase mit genügenden Mengen von Takamaltase die Fähigkeit des Hefeenzym zur Spaltung von α -Methylglucosid oder Maltose verloren geht. Takadiastase enthält demnach einen hitzebeständigen Hemmungskörper für Glucosidomaltase der Hefe. (*Nature* [London] 141. 552—53. 26/3. 1938. Jerusalem Hebr. Univ.) HESSE.

S. M. Prokoschew und **I. A. Babitschew**, *Die Spezifität der Proteasen in den Samen und Keimlingen verschiedener Kulturen*. Vff. studieren die proteolyt. Enzyme in den Samen u. Keimlingen von Weizen, Gerste, Sojabohne u. Mais, indem sie zur Beurteilung des Vork. u. des Verh. der einzelnen Fermente die Hemmbarkeit der Peptidasen durch Cystein u. HCN, die Aktivierung des Papains durch diese Stoffe u. die Hemmung des letzteren durch Monojodessigsäure heranziehen. Beim Keimen des Weizensamens findet eine beträchtliche Erhöhung der Peptidasen statt, da die proteolyt. Prozesse im ruhenden Samen durch HCN u. Cystein aktiviert u. in den Keimlingen gehemmt werden, während die Hemmung durch Monojodessigsäure im Laufe des Keimens abnimmt. Im gleichen Sinne sprechen die Tatsachen, daß das Optimum der Proteolyse der Weizenkeimlinge bei neutralem pH liegt u. daß Autolysate aus Weizenkoleoptylen nur Peptone, aber nicht Gelatine spalten können. Das gleiche Verh. der Enzyme wurde bei der Gerste gefunden. Die Unters. der Samen u. Keimlinge der Sojabohne u. des Mais ergab, daß in den Keimlingen beider die Proteinase überwiegt.

(Lenin Acad. agric. Sci. Inst. Plant Ind. Bull. appl. Bot., Genetics Plant Breeding. Ser. III. [russ.: Akademija sselkochojasstwenychn nauk im. Lenina. Institut rasstjenijewodstwa. Trudy po prikladnoi Botanike, Genetike i Selekcii. Sser. III] Nr. 14. 79—96. 1936. Enzymat. Labor. d. Inst. f. Pflanzenzucht.) KUTSCHER.

R. I. Tatarskaja, *Die Oxydase des Teeblattes*. Im Teeblatt kommt eine spezif. Oxydase vor, welche Pyrogallol u. Hydrochinon, aber nicht Guajakol angreift. Die Aktivität dieses Fermentes nimmt gegen das Ende der Vegetationsperiode ab. Während des Prozesses der Verarbeitung des Teeblattes findet eine Änderung im Verh. der Oxydase statt. Sie ist beteiligt an der oxydativen Bldg. der lösl. gefärbten Stoffe, welche für den Tee charakteristisch sind. (Lenin Acad. agric. Sci. Inst. Plant Ind. Bull. appl. Bot., Genetics Plant Breeding. Ser. III [russ.: Akademija sselkochojasstwenychn nauk im. Lenina. Institut rasstjenijewodstwa. Trudy po prikladnoi Botanike, Genetike i Selekcii. Sser. III] Nr. 14. 135—48. 1936. Leningrad, Chem. Labor. d. Inst. f. Pflanzenzucht.) KUTSCHER.

Sam Granick, *Die Verteilung der Urease in Soja max.* Weder das Kambium noch die aus ihm entstandenen Zellen enthalten nachweisbare Mengen von Urease, die beobachteten Änderungen des Ureasegeh. während der Entw. der Pflanzen spielen sich vor allem in den Parenchymzellen ab. Die Lipase- u. Proteaseaktivität geht der Ureaseaktivität nicht parallel. In Teilung befindliche Zellen bilden viel Urease, während der Zellstreckung dauert ihre Bldg. an, so daß sie am Ende der Streckungsperiode ihr Maximum erreicht u. dann langsam abfällt. Atmungsintensität u. Ureaseaktivität zeigen gewisse Parallelen. Es ergab sich kein Anhaltspunkt dafür, daß Urease innerhalb der Pflanze transportiert werden kann. Die Ureaseverteilung von 8, 15, 31 u. 52 Tage alten Pflanzen wird im Bild gezeigt. (Plant Physiol. 13. 29—54. Jan. 1938. Ann Arbor, Mich., Univ. of Michigan.) LINSER.

L. W. Kolessnik, *Die enzymatische Aktivität beim Apfelbaum und bei der Weinrebe in ihrer Beziehung zur Resistenz gegen Eriosoma lanigerum Hausm. und gegen die Reblauskrankheit (Phylloxera gallica)*. Vorl. Mitt. Die Aktivität der Katalase, Oxydase u. Peroxydase ist bei den widerstandsfähigen Rebensorten erhöht; beim Apfelbaum entspricht die bessere Widerstandsfähigkeit einer verminderten Aktivität dieser Enzyme. Bei der Amylase dagegen findet sich gesteigerte Fermentaktivität bei erhöhter Resistenz bei beiden Pflanzen. Die Best. der Katalase in den Wurzeln der Weinrebe zeigte, daß Widerstandsfähigkeit gegen die die Wurzeln befallende Reblauskrankheit mit einer niedrigen Enzymaktivität einhergeht. (Lenin Acad. agric. Sci. Inst. Plant Ind. Bull. appl. Bot., Genetics Plant Breeding. Ser. III [russ.: Akademija sselkochojasstwenychn nauk im. Lenina. Institut rasstjenijewodstwa. Trudy po prikladnoi Botanike, Genetike i Selekcii. Sser. III] Nr. 14. 69—78. 1936. Leningrad, Inst. f. Pflanzenzucht, Enzymat. Labor.) KUTSCHER.

W. P. Nilowa, *Die Wirkung der Röntgenstrahlen auf die Fermente in den Samen und Keimlingen der Gerste*. Vf. stellt fest, daß bei Bestrahlung mit der Dosis 12000 r, welche ein Maximum an Chlorophyllmutationen gibt, die Katalaseaktivität ein Minimum erreicht. Die Peroxydaseaktivität ändert sich während der Bestrahlung nicht, dagegen nimmt die Aktivität der proteolyt. Fermente zu; das Maximum der Aktivität dieser Fermentgruppe wird wiederum bei derjenigen Dosis erreicht, die auch die größte Zahl an Chlorophyllmutanten gibt. (Lenin Acad. agric. Sci. Inst. Plant Ind. Bull. appl. Bot., Genetics Plant Breeding. Ser. III [russ.: Akademija sselkochojasstwenychn nauk im. Lenina. Institut rasstjenijewodstwa. Trudy po prikladnoi Botanike, Genetike i Selekcii. Sser. III] Nr. 14. 109—15. 1936. Leningrad, Inst. f. Pflanzenzucht, Enzym. Labor.) KUTSCHER.

W. P. Nilowa, *Zur Methodik der Fermentbestimmung in pflanzlichen Geweben*. I. *Katalase*. Es wird der Einfl. verschied. Faktoren auf die Isolierung u. Best. von Katalase in pflanzlichem Material untersucht. Zufügung von CaCO_3 führt zu einer beträchtlichen Aktivitätssteigerung. Die Abhängigkeit der Katalaseaktivität von der Dauer der Extraktion oder der Aufbewahrung des Extraktes ist für die einzelnen pflanzlichen Objekte individuell sehr verschied., die Temp. spielt dagegen keine wesentliche Rolle. Von Bedeutung für die Best. der Katalase ist die Konz. des H_2O_2 , welche ebenfalls von Fall zu Fall verschied. sein kann. (Lenin Acad. agric. Sci. Inst. Plant Ind. Bull. appl. Bot., Genetics Plant Breeding. Ser. III [russ.: Akademija sselkochojasstwenychn nauk im. Lenina. Institut rasstjenijewodstwa. Trudy po prikladnoi Botanike, Genetike i Selekcii. Sser. III] Nr. 14. 97—107. 1936. Leningrad, Inst. f. Pflanzenzucht, Enzym. Labor.) KUTSCHER.

C. Gorini, *Die bakteriellen Proteasen*. Übersichtsref. unter starker Berücksichtigung eigener Arbeiten. (Arch. Sci. biol. [russ.: Archiv biologitscheskich Nauk] **43**. Nr. 2/3. 87—93. 1936. Mailand.) **BERSIN**.

John Marrack, *Die Beziehungen der Immunochemie zu den Enzymen*. An den bekannten Beispielen der chemospezif. Antigene **LANDSTEINERS** bzw. an den synthet. Antigenen **AVERY'S** werden die Beziehungen zu Fermenten untersucht. Bes. bei den Kohlenhydrathaptinen ergeben sich gewisse Parallelen mit fermentativen Vorgängen, die auch bei den Eiweißantigenen nicht fehlen. Auch übergreifende Immunorkk. haben gewisse Parallelen in der Enzymlehre. Gegen kryst. Fermente, *Urease*, *Pepsin* u. *Chymotrypsin* konnten spezif. Antikörper gewonnen werden. (Ergebn. Enzymforsch. **7**. 281—300. 1938. London.) **SCHNITZER**.

R. I. Tatarskaja, *Methodik der Bestimmung und Darstellung von Tannasepräparaten*. Die von **FREUDENBERG** empfohlene Meth. zur Gewinnung von Tannase aus *Aspergillus niger* führt nach Ansicht der Vf. zu beträchtlichen Fermentverlusten beim Auswaschen des Mycels. Zur Reinigung des Mycels vom Substrat wird die Dialyse, zur Fällung der Fermentauszüge das Aceton an Stelle des A. empfohlen. Die Tannasepräp. sind bei 4—5° mehrere Wochen haltbar. (Lenin Acad. agric. Sci. Inst. Plant. Ind. Bull. appl. Bot., Genetics Plant Breeding. Ser. III [russ.: Akademija sselkokochozasstwennych nauk im. Lenina. Institut rasstjenijewodstwa. Trudy po prikladnoi Botanike, Genetike i Selekcii. Sser. III] Nr. **14**. 117—26. 1936. Leningrad, Enzym. Labor. d. Inst. f. Pflanzenzucht.) **KUTSCHER**.

G. D. Wowschenko, *Der Einfluß der Hydrolysenprodukte des Arginins auf die Wirkung der Arginase*. Entgegen früheren Angaben aus dem Schrifttum wird über eine hemmende Wrkg. auch des *Harnstoffs* berichtet, die über $pH = 9,6$ größer ist als darunter. (Arch. Sci. biol. [russ.: Archiv biologitscheskich Nauk] **42**. Nr. 3. 89—94. 1936.) **BERSIN**.

E₃. Mikrobiologie. Bakteriologie. Immunologie.

Morris A. Pozen, *Einige Charakteristica der Bakterien*. I. *Ihre Natur, Vermehrung und Ernährung*. Zusammenfassende Darst. der biol. u. morpholog. Eig. von Bakterien. Abbildung. (Commun. Sci. Pract. Brewing. Nr. **1**. 23—30. Dez. 1937.) **SCHINDL**.

P. Bonét-Maury, *Optische Eigenschaften von Bakteriensuspensionen*. Der Grad der Lichtabsorption durch Bakteriensuspensionen folgt nach Verrss. des Vf. vollkommen dem **RAYLEIGH'SCHEN** Gesetze, d. h. die opt. D. ist direkt proportional der Bakterienkonzentration. (C. R. hebdom. Séances Acad. Sci. **205**. 689—91. 18/10. 1937.) **GRIMME**.

Jean Debiesse, *Absorptionsspektren von mikrobenhaltigen Nährlösungen*. Nach Verrss. des Vf. zeigen in **MARTIN'SCHER** Nährlsg. gezogene Bakterienkulturen typ. Absorptionsspektren, wie bei verschiedenen Bakterienarten nachgewiesen werden konnte. Ähnlich verhält sich auch **SAUTON'SCHE** Nährlösung. Es soll versucht werden, die Erkenntnisse zu einer Bakterienbest.-Meth. auszuarbeiten. (C. R. hebdom. Séances Acad. Sci. **205**. 656—58. 18/10. 1937.) **GRIMME**.

Harry E. Morton und **Edwin J. Pulaski**, *Die Erhaltung von Bakterienkulturen*. I. Die Methoden zur Aufbewahrung von Mikroben werden eingehend besprochen, bes. die Aufbewahrung unter sterilem Paraffinöl u. in getrocknetem Zustand. (J. Bacteriology **35**. 163—83. Febr. 1938. Philadelphia, School of Med., Dep. of Bacteriology.) **SCHUCHARDT**.

Charles A. Hunter und **H. Gilbert Crecelius**, *Schwefelwasserstoffstudien*. I. *Feststellung von Schwefelwasserstoff in Kulturen*. Um H_2S nachzuweisen, wurden Bi- u. Fe(III)-citrat miteinander verglichen. Bi ist empfindlicher. Die Bi-Rk. ist unabhängig vom pH . *Wismutsulfid* ist am besten geeignet. Auch bisher als negative H_2S -Bildner beschriebene Organismen (*Salmonella paratyphi*, *Shigella dysenteriae*) gaben positive Reaktion. (J. Bacteriology **35**. 185—96. Febr. 1938. South Dakota, Univ., Dep. of Bacteriol. and State Health Labor.) **SCHUCHARDT**.

R. Kolkwitz, *Thionema vaginatum, eine neue Schwefelbakterie*. Die Zellfäden von *Thionema vag.* sind im unteren Teil von einer Scheide umhüllt, in die Eisenverbb. eingelagert sind, u. stellen einen autotropen Organismus dar, dessen Energiequelle die Oxydation von Schwefelwasserstoff ist. (Ber. dtsh. bot. Ges. **56**. 11—15. 24/2. 1938. Berlin-Dahlem, Preuß. Landesanst. f. Wasser-, Boden- u. Lufthygiene.) **LINSER**.

Werner Keil und **Leo Weyrauch**, *Zur Pharmakologie und Chemie vergorener Nahrungsmittel*. V. (IV. vgl. C. **1938**. I. 1823; vgl. auch C. **1935**. I. 2558 u. C. **1936**. II. 3442.) Für die aus sauren Gurken, Sauerkraut u. Silagen isolierten *Acetylcholin*

erzeugenden Milchsäuremikroorganismen wird vorläufig der Vulgärname *B. acetylcholini* vorgeschlagen. *B. acetylcholini* ist gegen Mineralsalze, Zucker u. a. organ. Verb. sehr widerstandsfähig. Für das Bakterium wurden die Wachstumsbedingungen auf Frucht-, Pflanzensäfte u. Weine untersucht. Anschließend wird über Silageverrs. mittels des Bakteriums berichtet. (Zbl. Bakteriolog., Parasitenkunde Infektionskrankh. Abt. II 97. 90—94. Okt. 1937. Heidelberg, Univ., Pharmakol. Inst.) MAHN.

M. G. Sevag, *Das Vorkommen eines typ- und artspezifischen Polysaccharids in Pneumococcus Typ I*. Aus jungen, 12-st. Pneumokokkenskulturen in katalasehaltiger Fleischbrühe wurde durch wiederholte Fällung aus Methylalkohol u. A. ein Polysaccharid gewonnen, mit 6,35% N, 2,78% P u. 23% reduzierendem Zucker. Es enthielt außer dem typenspezif. Kohlenhydrat noch das artspezif. Kohlenhydrat C. Es wurde versucht, festzustellen, ob P auf der Ggw. von Phosphatiden beruht, jedoch fand sich dafür kein Anhalt. Auch anorgan. P war nicht als Verunreinigung nachweisbar. Offenbar liegen beide Kohlenhydrate als komplexe Verb. vor. Im Gesamtorganismus tritt dann noch eine Eiweißkomponente zur Vervollständigung des Antigencharakters hinzu. (Science [New York] [N. S.] 87. 304—05. 1/4. 1938. Univ. of Pennsylv.) SCHNITZ.

E. Berger und F. Koeplin, *Die Beeinflussung der Pneumokokkeninfektion mit Campher und anderen Terpenen. r-Campher, Borneol, Bornylacetat u. Camphen* haben bei weißen Mäusen bei subcutaner Zufuhr eine prophylakt. Wrkg. gegenüber Infektionen mit einem hochinfektösen Pneumokokkenstamm vom Typus III. (Klin. Wschr. 16. 1147—48. 1937. Basel, Univ., Labor. d. Med. Klinik.) ZIPEP.

F. Nitti, D. Bovet und F. Depierre, *Wirkung der Derivate des p-Aminophenylsulfamid (1162 F) auf die hämolytischen Streptokokken in vitro*. (Vgl. C. 1936. II. 2564.) Die Unterss. an hämolyt. Streptokokkenkulturen mit p-Aminophenylsulfamid (1162 F) bestätigten die Ergebnisse von COLEBROOK, BUTTLE u. O'MEARA (C. 1937. I. 655). Die Verss. mit der o- u. m-Verb., mit p-Methylphenylsulfamid (Celludol) u. Diamino-3,4-phenylsulfamid zeigten die Abhängigkeit der in vitro Antistreptokokkenwrkg. von der Konst. der Verbindungen. Verb. 1162 F ist auf Staphylokokken, *B. coli* u. *B. typhi* murium einflußlos. Dagegen wirkt 1162 F deutlich auf Pneumokokken u. *B. abortus*. (C. R. Séances Soc. Biol. Filiales Associées 124. 16—18. 1937.) MAHN.

M. H. Fisher, *Immunologische Aktivität im Licht der molekularen Bio-Energetica. Die Annahmen von E. Bauer*. Vf. interpretiert 1. Immunität u. 2. anaphylakt. Shock nach der BAUERSCHEN Theorie vom „ständigen Ungleichgewicht“ der lebenden Moleküle. (Biodynamica Nr. 15. 7 Seiten. 1936. Union Inst. for exp. Med., USSR, Labor. Physic. Chem. Immun.) MAHN.

Michael Heidelberger und Elvin A. Kabat, *Quantitative Studien über Antikörperreinigung. II. Die Abspaltung des Antikörpers von spezifischen Pneumokokkenpräzipitaten und von spezifisch agglutinierten Pneumokokken*. (I. vgl. C. 1936. II. 3809.) Der gereinigte Pneumokokkenantikörper vom Typ III u. Typ VIII läßt sich aus dem spezif. Präcipitat des Antiserums mit S-Substanz durch konz. NaCl-Lsg. (15%) bzw. durch Ba(OH)₂ abspalten. Dies gelingt auch mit recht guter Ausbeute aus verhältnismäßig schwach wirksamen Antipneumokokkenserum. Aus einem polyvalenten Serum vom Rind konnten durch spezif. Präcipitation u. Abspaltung des Antikörpers die Immungstoffe aller 3 Typen rein erhalten werden. Für die Isolierung des Antikörpers Typ I erwies sich die Agglutination von abgetöteten Pneumokokken bis zu erschöpfender Adsorption der Antikörper als vorteilhaft. Von den gewaschenen Ndd. wurden die Antikörper mit konz. NaCl-Lsg. oder mit Ba(OH)₂ mit einer Ausbeute bis zu 45% abgesprengt. Das Verf. ist bei antikörperhaltigem Serum von Kaninchen, Pferden, Schafen u. Schweinen anwendbar. Der agglutinierende u. der präcipitierende Antikörper ist wahrscheinlich identisch. Eine Denaturierung findet bei der Reindarst. nicht statt. (J. exp. Medicine 67. 181—99. Febr. 1938. New York, Columbia Univ.) SCHNITZER.

P. Savy, P. Etienne Martin und E. Receveur, *Alimentäre Anaphylaxie durch Eilipoide bei Meerschweinchen, die auf parenteralem oder enteralem Wege sensibilisiert worden waren*. Aus dem Eigelb extrahierte, von Eiweiß befreite Lipoide rufen bei Meerschweinchen bei parenteraler Zufuhr keine Sensibilisierung hervor. Sind die Tiere jedoch auf parenteralem oder enteralem Wege mit einem Gemisch von Eilipoiden + Parolagar (65% Paraffinöl + 35% Agar-Agar) vorbehandelt, so bewirkt Lipoidinjektion einen anaphylakt. Schock. (C. R. Séances Soc. Biol. Filiales Associées 124. 1121—24. 1937.) ABDERHALDEN.

H. E. Fierz, W. Jadassohn und A. Margot, *Anaphylactisierung und Anaphylaxieauslösung durch eine chemisch bekannte Substanz. Oleyl-N-methyltaurin*. Aus den bisherigen Erfahrungen mit chemospezif. Antigenen entwickelten Vff. die Ansicht, daß die anaphylakt. Wrkg. zusammenhängen könnte mit der Periode der als „Schiene“ wirkenden, das Hapten zum Vollantigen ergänzenden Substanz. Als solche Schiene könnte auch ein Ölsäurerest wirken. Es gelang der Nachw., daß mit dem *Oleyl-N-methyltaurin* eine Sensibilisierung von Meerschweinchen gelingt, die im Vers. nach SCHULTZ-DALE anaphylakt. reagieren können. Dabei wirkt wahrscheinlich die N-Methyltaurin-Gruppe als Hapten. Vielleicht wirkt die Ölsäure deshalb als Schiene, weil ihre Molekellänge der Periodenlänge im Eiweiß entspricht (25 Å). (Helv. chim. Acta 21. 293—301. 15/3. 1938. Zürich, Techn. Hochschule.) SCHNITZER.

Joseph Goodman und Marion Sulzberger, *Erworbene spezifische Überempfindlichkeit durch einfache chemische Verbindungen*. Beschreibung einer Reihe von akut u. chron. entzündlichen Hauterkrankungen auf der Grundlage farbiger Kleiderstoffe. Ebenso können Hautkrankheiten der Füße durch die Schuhe hervorgerufen werden Neben den Stoffen, die dem ledernen Teil der Schuhe anhaften, können auch die Farben der Strümpfe eine ursächliche Rolle spielen. Auch die in Schönheitsmitteln enthaltenen Farbstoffe können zu allerg. Hauterkrankungen führen. Erwähnt werden Farbstoffe der *Bromfluoresceingruppe* u. *1-Sulfo-β-naphthalinazo-β-naphthol*. Die schädigende Ursache muß durch die Läppchenprobe ermittelt werden u. kann dann ausgeschaltet werden. (J. Allergy 9. 136—57. Jan. 1938. New York, Columbia Univ.) SCHNITZER.

Louise Stedman und Merle Ford, *Fragen der Wahl von Textilien und ähnlichen Substanzen in Fällen allergischer Reaktionen*. (J. Home Econ. 30. 161—69. März 1938.) FRIEDEMANN.

E₄. Pflanzenchemie und -physiologie.

A. Mayrhofer, *Biochemische Studien über das Vorkommen kleiner Mengen von Jod und Fluor im Organismus*. III. (II. vgl. C. 1935. I. 3960.) Eine Reihe von Pflanzen, die von ganz bestimmten, auf ihren J- u. F-Geh. untersuchten Böden stammten, wurde auf ihren J- u. F-Geh. untersucht. Ferner wird Leitungswasser, Bier u. Wein auf J u. F analysiert. (Biochem. Z. 295. 302—14. 11/3. 1938. Wien, Univ., Pharmakognost. Inst.) SCHUCHARDT.

W. E. Isaac, *Proteinabbau während der Keimung von Lathyrus odoratus*. Der Proteingeh. in Samen von *Lathyrus odoratus* wurde an Mustern von je 50—120 entkeimten Samen ermittelt als Differenz des Gesamtstickstoffs u. des Reststickstoffs nach Fällung der Proteine mit der Meth. von BARNSTEIN u. STUTZER. Ungekeimte Samen enthielten 5,2% N, wovon 4,7% auf die Proteine entfallen, was einem Proteingeh. von 29,13% entspricht. Während der 10 Tage lang verfolgten Keimung wurde etwa 1/3 der Proteine abgebaut, u. zwar sehr wenig in den ersten zwei Tagen, die Hauptmenge zwischen dem 3. u. 6. Tage der Keimung. Danach nahm die Intensität des Abbaus bis zu einem konstanten Grad ab. In den ersten 3 Tagen stieg der Geh. an Aminostickstoff von 0,121 auf 0,329%. (Ann. Botany [N. S.] 2. 23—31. Jan. 1938. Capetown, Low Temp. Res. Labor.) ERLIBEN.

A. H. K. Petrie und J. G. Wood, *Studien über den Stickstoffstoffwechsel der Pflanzen*. I. *Die Beziehung zwischen dem Gehalt an Proteinen, Aminosäuren und Wasser in den Blättern*. Vff. beabsichtigen, den Verlauf des N-Stoffwechsels in den Pflanzen u. seine Abhängigkeit von verschied. Faktoren zu studieren. Dazu wurden *Phalaris tuberosa* L. u. *Lolium multiflorum* Lam. zunächst etwa 7 Wochen lang im Gewächshaus in Sandkulturen unter Zusatz von gelösten Nährsalzen (N in Form von Ammoniumsalzen) gezüchtet. Für die Verss. wurden diese Pflanzen in eine Umgebung mit konstanter Temp. u. Beleuchtung gebracht; ein Teil erhielt weitere Dosen verschiedener N-haltiger Verbb., ein Teil weniger als die n. W.-Menge, während der Rest als Kontrolle diente. Diese Behandlungen hatten keinen deutlichen Einfl. auf das Trockengewicht der Blätter. Der Proteingeh. der Blätter wuchs mit steigendem Geh. an Aminosäuren u. Wasser. Es ist anzunehmen, daß die Proteinbildg. aus Aminosäuren mit sinkendem W.-Geh. abnimmt, doch läßt es sich nicht sicher entscheiden, ob hierbei wirklich die Synth. gehemmt oder vielmehr die Hydrolyse gefördert wird. Die Beziehung zwischen W.-Geh. u. dem Verhältnis Protein: Aminosäuren dürfte nicht auf Konz.-Änderungen der N-Komponenten zurückzuführen sein; durch Änderungen der vorhandenen W.-Menge könnten auch die Geschwindigkeiten chem. Rkk. beeinflußt werden. (Ann.

Botany [N. S.] 2. 33—60. Jan. 1938. Adelaide, Univ., u. Waite Agricult. Res. Inst.) ERXLBEN.

George Bond, *Ausscheidung stickstoffhaltiger Substanzen aus Wurzelknötchen der Leguminosen: Beobachtungen an der Sojabohne*. Sojabohnen wurden in Sandkulturen unter halbsterilen Bedingungen gezüchtet; zur Impfung wurden 3 verschied. Rassen knötchenbildender Bakterien verwendet. Nach verschied. Zeiten wurde der Sand, in dem die Pflanzen wuchsen, auf seinen N-Geh. untersucht, wobei sich kein Unterschied zwischen geimpften u. nichtgeimpften Pflanzen ergab. Das gleiche Resultat wurde mit Mischkulturen von Gerste u. Sojabohnen erhalten. Es läßt sich nicht entscheiden, ob diese Vers.-Ergebnisse wirklich beweisen, daß keine Ausscheidung N-haltiger Substanzen aus den Knötchen der Sojabohnen stattfindet oder ob die Bedingungen für eine solche Ausscheidung nicht geeignet waren. (Ann. Botany [N. S.] 2. 61—74. Jan. 1938. Glasgow, Univ.) ERXLBEN.

S. Winogradsky, *Über den Ursprung des durch Stickstofffixierer gebildeten Ammoniak*. Krit. Besprechung des neueren Schrifttums. Literaturübersicht. (Zbl. Bakteriologie. Parasitenkunde Infektionskrankh. Abt. II. 97. 399—413. 17/1. 1937.) GRIMME.

Izak Donen, *Der N-Stoffwechsel der Pflaumen*. Es werden Total-N, Nichtprotein-N, Eiweiß-N, NH_3 -N, Amid-N u. Amino-N sowie das Gewicht von Fruchtfleisch u. Kern vom Abfallen der Blüten bis zur völligen Reife verfolgt. Während der ersten Zeit, die bes. durch das Kernwachstum gekennzeichnet ist, fällt das Verhältnis zwischen Eiweiß- u. Nichtprotein-N sehr schnell von 1,8 auf 0,6 ab u. das Fruchtfleisch speichert NH_3 -N bis zu 14% des Gesamt-N-Geh., während sich der Amino-N vermindert, da von ihm wahrscheinlich in den Kern übergeführt wird. Im zweiten Stadium steigen Amino- u. Amid-N an, während der NH_3 -N zu einem Minimum kommt, u. im letzten Stadium der Reife bleibt der Amid-Geh. konstant. (Biochemical J. 32. 366—75. Febr. 1938. Cape Town, Univ.) LINSER.

P. W. Wilson und W. W. Umbreit, *Mechanismus der symbiotischen Stickstofffixierung*. III. *Wasserstoff als ein spezifischer Inhibitor*. (II. vgl. 1938. I. 918.) In Vers., bei denen N_2 teilweise durch H_2 , Ar u. He ersetzt wurde, wurde festgestellt, daß H_2 eine spezif. Hemmwirkg. auf die N_2 -Fixierung von rotem Klee ausübte. Während ohne H_2 die N_2 -Bindung unabhängig vom $p\text{N}_2$ (bis 0,1 at) ist, ist sie mit H_2 eine lineare Funktion des $p\text{N}_2$ (oder $p\text{H}_2$) in der Atmosphäre. Ferner konnte gezeigt werden, daß der N_2 -Geh. der Pflanzen wechselt, wenn die Pflanzen unter verschied. H_2 -Partialdrücken gewachsen waren. Bei gebundenem N_2 konnte ein solcher Einfl. nicht festgestellt werden. (Arch. Mikrobiol. 8. 440—57. 15/12. 1937. Wisconsin, Univ., Dep. of Agricult., Bacteriol. and Agricult. Chem.) SCHUCHARDT.

P. Boysen Jensen, *Erwiderung zu der Mitteilung von H. von Dückler: Über die Berechnung von Assimilationswerten nach Boysen Jensen*. Vf. wendet sich gegen den Einwand von VON DÜCKER (vgl. C. 1937. II. 1836), daß seine Assimilationsbest. nur einen relativen Wert hat. (Biochem. Z. 295. 427—28. 11/3. 1938. Kopenhagen, Univ., Pflanzenphysiol. Labor.) SCHUCHARDT.

L. G. M. Baas Becking und E. A. Hanson, *Bemerkung über den Mechanismus der Photosynthese*. In Anlehnung an die Vorstellung GAFFRONS, daß das Chlorophyllmol. (I) lediglich als Sensibilisator wirkt u. die eigentliche CO_2 -Red. außerhalb des Mol. erfolgt, wird angenommen, daß ähnlich wie beim Hämoglobin 4 Moll. zu einer Tetrade zusammentreten. Dies geschieht in der Weise, daß sich die 4 Pentanonringe der einzelnen I um ein Zentrum herum gruppieren. Infolge der Eigg. der Pentanonringe ist durch diese Konstellation der Moll. eine große Neigung zur Hydratation gegeben, die möglicherweise durch das Mg-Atom noch erhöht wird. Im Zentrum befindet sich die zu reduzierende CO_2 , in der hydratisierten Form $\text{C}(\text{OH})_4$, deren 4 OH-Gruppen zwischen dem C u. dem akt. H des jeweiligen Pentanonringes angeordnet sind. Durch die aufgenommene Energie wird die $\text{C}(\text{OH})_4$ in ein Glucoseradikal, H_2O u. O_2 zerlegt. Die BLACKMANSsche Rk. würde in diesem Schema in der Hydratation des CO_2 zur $\text{C}(\text{OH})_4$ bestehen. (Kon. Akad. Wetensch. Amsterdam, Proc. 40. 752—55. Nov. 1937.) STUMM.

Marin Molliard, *Der Einfluß der Zusammensetzung der Luft auf die Entwicklung einer grünen Pflanze (Raphanus sativus)*. Je nach dem Anteil an CO_2 u. O_2 in der Luft werden ganz verschied. Wuchsformen bei Radieschen beobachtet, die sich hinsichtlich Blattform u. Farbe, Größe u. Farbe des Hypocotyls u. Auftreten der Hypocotylknollen wesentlich voneinander unterscheiden. (Rev. gén. Bot. 50. 117—51. März.) LINSER.

* **Jaromir Scholz**, *Einfluß von Indol-3-essigsäure auf die Wurzelbildung der Sommer-schnitte von Zierbäumen und Sträuchern*. Die Schnitte wurden vor dem Einpflanzen in

Lsgg. von 1—20 mg Indolelessigsäure in 100 ccm H₂O 24—48 Stdn. gehalten, nach der Meth. von HITCHCOEK u. ZIMMERMANN. Von 100 Species reagierten 23 voll positiv, 34 deutlich positiv u. nur 4 negativ. (Sborník českoslov. Akad. Zemědělské 12. 648—59. 1937.) SCHÖNFELD.

Roger Gautheret, *Wirkung der β -Indolylessigsäure auf die Entwicklung der Pflanzen und Pflanzenfragmente von Phaseolus vulgaris*. Vf. untersuchte die verschied. Wirkungen des *Heteroauxins* an intakten Pflanzen von *Phaseolus vulgaris* u. an Embryonen ohne Kotedonon, Wurzeln u. Hypokotylen. Alle Exemplare wurden unter asept. Bedingungen u. Zugabe von KNOPScher Nährlsg., *Glucose* u. eventuell β -Indolylessigsäure gezüchtet. Bei hohen Konz. (0,001%) wurde Hemmung des Wachstums von Sproß u. Wurzeln, bei Verdünnungen von 0,03—0,00001% Verdickung der Wurzeln u. Hypokotyle u. mit einer Lsg. von etwa 0,0003% die günstigste wurzelbildende Wrkg. beobachtet. (C. R. Séances Soc. Biol. Filiales Associées 126. 312—14. 1937. Paris, Sorbonne, Labor. de Bot.) ERXLBEN.

Rupert J. Best, *Sichtbare mesomorphe Fasern des Tabakmosaikvirus im Saft kranker Pflanzen*. (Vgl. C. 1938. I. 2000.) Vf. beobachtete im Sediment des Saftes viruskranker Pflanzen, der einige Monate bei 1° gestanden hatte, zentimeterlange Fasern, die beim Schütteln leicht zerbrachen. Da dieses Sediment auch den infizierenden Stoff enthielt u. da die Auflösung der Fasern bei der Zerstörungstemp. für das Virus (92°) erfolgte, nimmt Vf. an, daß das Virus zum mindesten einen wichtigen Bestandteil der Fasern ausmacht. (Nature [London] 139. 628—29. 10/4. 1937. Adelaide, Univ.) ERXL.

Hubert S. Loring, *Genauigkeit bei der Messung der Aktivität von Tabakmosaikvirusprotein*. Die günstigste Konz. zum Vgl. verschied. Proben von kristallinem Virusprotein nach der Meth. von HOLMES ist ungefähr 10⁻⁶ g/ccm. (J. biol. Chemistry 121. 637—47. Nov. 1937. Princeton, ROCKEFELLER Inst. for med. Res., Dep. of Animal and Plant Pathol.) SCHUCHARDT.

E₅, Tierchemie und -physiologie

Maurice Fontaine und René Guy Busnel, *Über die Lokalisierung und die Natur des in der Haut des Aals vorkommenden Flavins*. Das beim Aal hauptsächlich in der Rückenhaut vorkommende *Flavin* (FONTAINE, C. 1937. II. 605) findet sich nicht in freier Form. Die aus gehärteter Haut in Dicken von 30—50 μ bereiteten Schnitte müssen längere Zeit bei Zimmertemp. oder kürzer bei 37° in 50%ig. Methanol belassen werden, bis das in Freiheit gesetzte *Flavin* an der Fluoreszenz erkennbar ist. Es findet sich — wohl in Form des *gelben Ferments* — in der die Melanophore u. Carotinoide enthaltenden pigmentierten Schicht. (C. R. hebdom. Séances Acad. Sci. 204. 1591—93. 24/5. 1937.) WALLENFELS.

C. Wiman, *Über eine in Leichenwachs umgewandelte Aalleiche aus der Ostsee 40 Kilometer südöstlich von Stockholm*. Beschreibung der in Leichenwachs umgewandelten Aalleiche, dessen chem. Analyse folgende Zus. ergab: W. 7%, freie Fettsäure 42%, Fettsäure in Kalkseife 35%, Detritus 16% (Ca 3,5% u. Mg 0,3%), Prüfung auf NH₃ war negativ (keine Ammoniakseife). Der Befund bestätigt, daß auch Eiweiß zu Adipocire umgebildet wird. Es wird dann eine Zusammenstellung der bisherigen Leichenwachsfunde gegeben. (Bull. geol. Instn. Univ. Upsala 26. 309—22. 1937.) KLEV.

* **Josephine Schacher, J. S. L. Browne und H. Selye**, *Wirkung verschiedener Sterine auf die Thymusdrüse der nebennierenlosen Ratte*. Die Thymusinvolution von nebennierenlosen Ratten wird durch Östron, Östradiol, Testosteronpropionat u. weniger durch Testosteron gefördert. Die nicht österoiswirksamen Verb. Pregnandiol, Cholestenon, Cholestenonacetat, Dehydroandrosteronacetat, Progesteron u. Androstendiol waren ohne Einfl. auf die Thymusdrüse. Die Toxizität der Sterine für nebennierenlose Ratten scheint ihrer physiol. Wrkg. parallel zu gehen. (Proc. Soc. exp. Biol. Med. 36. 488—91. 1937. Montreal, Can., MCGILL Univ. Clinic, Royal Victoria Hospital and Dep. of Biochem.) ZIFF.

Carl Müller, *Untersuchungen über das integrative Zusammenwirken von Hypophysen-, Thymus- und Ovarialhormon*. An 20 jungen kastrierten Ratten wurde der östrogene Schwellenwert des Follikelhormons (Östradiol) bestimmt. Exstirpation der Thymusdrüse ändert diesen Wert nicht, während Hypophysenentfernung ihn auf das 6—20-fache steigert. Es scheint demnach, als ob der Thymus keine, die Hypophyse aber eine sehr wesentliche Bedeutung beim Zustandekommen der Brunstrk. hat, indem die Hypophyse die Ansprechbarkeit des Genitaltraktes erhöht. (Endokrinologie 19. 289—92. Nov. 1937. Bern, Univ., Physiol. Inst.) E. DANNENBAUM.

Pierre Nicolle, *Änderungen des Reticulocytenpiegels beim Kaninchen. Wirkung von Folliculin, Hypophysenvorderlappenextrakt und Schwangerenarn.* Mit zahlreichen Vers.-Protokollen belegte ausführliche Darst. der C. 1938. I. 1602 referierten Arbeit. (Arch. Inst. Pasteur Tunis 26. 337—85. Juni 1937.) BOHLE.

Véra Dantchakoff, *Über die Fähigkeit solcher Gewebe, die durch männliches Hormon induziert wurden, neue Strukturen auszubilden (Versuche am Meerschweinchenembryo).* Weibliche Meerschweinchenembryonen bilden unter dem Einfl. von Testosteronpropionat neben dem weiblichen Genitalapp. (allerdings bei verکمertem Infundibulum u. fehlender Vagina) einen umfangreichen männlichen Genitalapp. aus. Es ist bemerkenswert, daß hierbei auch Prostata u. Samenblasen mitgebildet werden, Organe, deren Anlagen beim n. Weibchen völlig fehlen. Der Antrieb durch das Testosteronpropionat ist also derart kräftig, daß auch diese Teile des Genitaltraktes, die höchstens als sehr latente Fähigkeit des Sinus urogenitalis u. des WOLFFSchen Ganges vorhanden sind, nachgebildet oder richtiger: umgebildet werden. (C. R. Séances Soc. Biol. Filiales Associées 124. 516—18. 1937. Kowno, Univ., med. Fakultät, Inst. f. Histologie u. Embryologie.) H. DANNENBAUM.

F. Caridroit, *Kreuzung zwischen Gold- und Silber-Sebrighthuhn: Erbgut, an das Geschlecht gebunden, und Erbgut, vom Geschlecht kontrolliert.* Bei Kreuzungen zwischen der gold- u. silberfedrigen Rasse des Sebricht-Haushuhns sind die Bastardmännchen stets silberfedrig (mit geringen Goldspuren), während die Weibchen der Bastardgeneration stets die Farbe ihrer Väter erben. Bei Kastration ändern die Weibchen ihre Farbe nicht, während die (stets silberfedrigen) Männchen u. a. ihre Gefiederfarbe ändern u. den Anteil der Goldfarbe beträchtlich vermehren, was noch durch schwache Follikelhormondosen begünstigt werden kann ($\frac{1}{4}$ mg pro Woche), während stärkere Dosen ($\frac{1}{2}$ mg pro Woche) den Silbererton wiederkehren lassen. Es scheint demnach, als ob die Weibchen nur ein Heterochromosom mit der Anlage für nur eine der beiden Federfarben besitzen, während den Männchen Heterochromosomen mit den Anlagen beider Farben zur Verfügung stehen; die dominante Silberfarbe scheint bei ihnen an das Vorhandensein der innersekretor. tätigen Hoden geknüpft, der sie reguliert u. kontrolliert. Das Hervortreten der Goldfarbe nach sehr schwachen Follikelhormongaben oder kleinen Hodenimplantaten ist aus einer spezif. Empfindlichkeit der Sebricht-Kapaunfeder gegen feminisierendes Hormon zu verstehen, wobei quantitative Einflüsse eine Rolle spielen. (C. R. Séances Soc. Biol. Filiales Associées 124. 507—09. 1937. Collège de France, Station physiologique.) H. DANNENBAUM.

A. Jores, *Fortschritte der Hormontherapie. III. Therapie mit Hypophysenpräparaten.* (II. vgl. C. 1937. II. 4204.) Übersicht. (Fortschr. d. Therap. 13. 337—47. 1937.) BOHLE.

Knud Sand, *Über die hormonale Behandlung des Kryptorchismus.* (Vorl. Mitt.) Die erfolgreiche Behandlung eines Falles von Kryptorchismus (10-jähr. Knabe) mit Prolanpräp. (Aulex-Leo, Phyxex-Leo u. a. mehr) wird eingehend geschildert. (Endokrinologie 19. 306—11. Nov. 1937. Kopenhagen, Univ., Inst. f. gerichtliche Medizin.) E. DANNENBAUM.

George F. Cartland und John W. Nelson, *Darstellung und Reinigung gonadenstimulierender Fraktionen aus dem Serum trächtiger Stuten.* Aus dem Citratplasma wird die Hauptmenge der Proteine bei $pH = 7,4$ durch A. (60%) oder Aceton (50%) ausgefällt, durch Ansäuern auf $pH = 6$ werden weitere inakt. Stoffe entfernt. Dann werden die Hormone durch Steigerung der A.- bzw. Acetonkonz. auf 70% in 70—90% Ausbeute als weißes, wasserlös. Pulver gefällt, das gegenüber der Trockensubstanz des Serums um das 130-fache angereichert ist u. sich gut zur Herst. haltbarer wss. Lsgg. eignet. Die Substanz ist gegen Erwärmen, bes. in neutraler oder schwach alkal. Lsg., sehr stabil, wird durch CH_2O u. Trypsin schnell, durch Invertin u. Emulsin nicht inaktiviert. Durch wiederholte fraktionierte Fällung mit A. oder Aceton beim isoelekt. Punkt konnten kleine Mengen eines hochakt. Stoffes erhalten werden, der die 1800-fache Wirksamkeit des Ausgangsmaterials besitzt. (J. biol. Chemistry 119. 59—67. Juni 1937. Kalamazoo, Mich., Upjohn Comp., Res. Laborr.) BOHLE.

L. Gallien, *Vergleich zwischen Hypophysenextrakten und zwischen gonadotropen Hormonen aus Harn bezüglich der Ovulation bei rana temporaria L.* Paarung u. Laichablage lassen sich beim Frosch (rana temporaria L.) durch Prolanpräp. aus Harn nicht erzwingen. Wirksame Präp. stellen jedoch Extrakte aus Froschhypophyse (mit physiol. NaCl-Lsg. verrieben) oder rohe alkal. Auszüge aus Rindshypophyse dar. Extrakte aus Rindshypophyse mit physiol. NaCl-Lsg. gewonnen sind zwar hochaktiv,

aber ziemlich toxisch. Behandlung der Hypophysenpräpp. mit Aceton oder A. vermindert ihre Wirkung. — Der Grad der Ovulation ist der Dosis direkt proportional. Eine zool. Spezifität scheint demnach nicht zu bestehen, doch ist die zur Ovulation benötigte Dosis Rinderhypophyse bedeutend größer als der zu der gleichen Wrkg. benötigte Betrag an Froschhypophyse u. beträgt etwa $\frac{1}{10}$ des Körpergewichtes des Frosches (25—30 g) an frischer Rinderdrüse (ca. 3 g). (C. R. Séances Soc. Biol. Filiales Associées 124. 874—77. 1937. Genf, Univ., Stat. f. experim. Zool.) H. DANN.

W. W. Swingle, W. M. Parkins, A. R. Taylor, H. W. Hays und J. A. Morell, Der Einfluß von Ostrus (Scheinschwangerschaft) und einigen Hypophysenhormonen auf die Lebensdauer von adrenalettomierten Tieren. Adrenalettomierte Hündinnen bedürfen während der Periode der Scheinschwangerschaft keiner Zufuhr von Nebennierenrindenextrakten, gleichgültig, ob die Brunst spontan eingetreten war oder durch Extrakte aus Menopauseurin hervorgerufen wurde. Die Tiere zeigen ganz n. Verh., Gewichtszunahme, n. Blutverdünnung u. n. Elektrolytgeh. des Blutes. Erst gegen Ende der Scheinschwangerschaft treten Symptome auf, wie sie bei Unterdosierung von Cortin typ. sind. Dagegen gelang es nicht, die Überlebensdauer adrenalettomierter Hündinnen nach Entzug von Nebennierenrindenhormon durch Progesteron oder verschied. Hypophysenvorderlappenhormone zu verlängern, während man bilateral adrenalettomierte Katzen, unabhängig von Geschlecht oder Kastration, durch Hypophysenvorderlappensextrakt, nicht aber durch Progesteron, längere Zeit am Leben erhalten kann. (Amer. J. Physiol. 119. 675—83. 1/8. 1937. Princeton, N. J., Univ., Biological Labor.; New Brunswick, N. J., SQUIBB and Sons, Res. Labor.) BOHLE.

Franz Eichbaum und Viktor Kindermann, Untersuchungen über die antigenen Funktionen von Hormonpräparaten. II. Thyreotropes Hypophysenvorderlappenhormon. (I. vgl. C. 1936. I. 3163.) Längere Zeit mit thyreotropem Hormon vom Rind oder Schwein behandelte Kaninchen u. Meerschweinchen verhalten sich gegenüber weiteren Hormongaben refraktär. Die antihormonale Wrkg. dieser Tiere ist auf unbehandelte Tiere übertragbar. Das refraktäre Verh. gilt nur für artgleiches thyreotropes Hormon. (Z. Immunitätsforsch. exp. Therap. 89. 498—511. 1936. Prag, Dtsch. Univ., Hygien. Inst.) ZIFF.

C. I. Ratner, Beobachtungen über die Wirkung des thyreotropen Hormons des Hypophysenvorderlappens auf den tierischen Organismus. Es wurde der Einfl. des thyreotropen Hormons auf die Schilddrüse, sowie auf den Eiweiß-, Kohlenhydrat- u. Jodstoffwechsel an Meerschweinchen bzw. Hunden studiert, die täglich eine Injektion von 5 Einheiten (25 Einheiten) erhielten. Es findet eine Verstärkung der postmortalen Autolyse u. eine starke Abnahme des Leberglykogens statt, die bis zur 12. Injektion anhält, um weiterhin bis zur Norm anzusteigen. Der Blutzucker ändert sich unwesentlich. Bei Hunden nimmt der J-Geh. des Blutes bis zur 10. Injektion zu u. fällt dann bis zur Norm ab. Die Veränderungen im histolog. Bild der Schilddrüse zeigen die gleiche Gesetzmäßigkeit, was auf enge Beziehungen mit den Stoffwechselveränderungen hindeutet. Letztere werden daher als eine Folge einer Hyperfunktion der Schilddrüse angesehen, welche bei langdauernd. Einw. des thyreotropen Hormons gegen dieses unempfindlich wird. (Problèmes Endocrinol. [russ.: Problemy Endokrinologii] 2. 175—94. 1937. Moskau, Inst. f. experim. Endokrinologie.) KUTSCHER.

O. Riml, Der heutige Stand des Nebennierenrindenproblems. (Med. Klinik 34. 385 bis 388. 25/3. 1938. Graz, Med. Univ.-Klin.) PFLÜCKE.

Hans Selye, Die Bedeutung der Nebennieren für die Adaption. Die erworbene Anpassung gegenüber chem. Stoffen, Kältereizen, Muskelarbeit u. a. bleibt bei Ratten auch nach Entfernung der Nebennieren erhalten. Die Nebennieren sind nur notwendig für die „Alarmrk.“, das erste Stadium der Adaption. Mit NaCl behandelte, nebennierenlose Ratten können sich an neue Reize adaptieren. Während u. sofort nach der „Alarmrk.“ auf starken Reiz ist die Reiztoleranz erhöht. (Arch. int. Pharmacodynam. Thérap. 55. 431—39. 1937. Montreal, MCGILL Univ., Dep. of Biochemistry.) ZIFF.

K. Hall und V. Korenchevsky, Histologische Veränderungen in den Nebennieren normaler und kastrierter männlicher Ratten, hervorgerufen durch Kastration und durch Sexualhormone. Für die früheren Befunde, daß die nach Kastration auftretende Hypertrophie der Nebennieren durch Zuführung von Keimdrüsenhormonen der Androstanreihe zurückgeht oder verschwindet, werden histolog. Einzelheiten gegeben. (Nature [London] 140. 318. 21/8. 1937. London SW 1, LISTER Inst. of Preventive Medicine.) WESTPHAL.

C.-I. Urechia, Gr. Benetato und M. Retezeanu, Neue Untersuchungen über das Kalium bei Nebenniereninsuffizienz. Nach Exstirpation der Nebennieren nimmt bei frisch gefangenen Frühjahrsfröschen der Kaliumgehalt in Herz, Milz, Niere, Leber, Muskel u. Gehirn ab. Am stärksten ist die Kaliumabnahme im Skelettmuskel u. Myokard. (C. R. Séances Soc. Biol. Filiales Associées 125. 191—92. 1937.) ZI PF.

Elinor Kohn und H. A. Bulger, Wirkung von Zink auf subcutan zugeführtes Adrenalin. Zinksulfatzusatz vermindert beim Menschen die hyperglykäm. Wrkg. von subcutan verabreichtem Adrenalin. (Proc. Soc. exp. Biol. Med. 37. 421—22. 1937. St. Louis, WASHINGTON Univ., School of Medicine and BAMES Hospital, Dep. of Medicine.) ZI PF.

A.-O. Etcheverry, Reizung der Nervi vagi und Insulinsekretion. (C. R. Séances Soc. Biol. Filiales Associées 126. 156—59. 1937. Buenos Aires, Inst. de physiologie Faculté de médecine.) KANITZ.

Ferdinand Bertram, Über den Wert nächtlicher Insulininjektionen. Der prakt. Nutzen der nächtlichen Insulininjektionen ist in vielen Fällen ein recht großer u. überwiegt die Unbehaglichkeiten. Es gelingt so, schwerste Fälle von jugendlichem Diabetes in eine erträgliche Stoffwechsellaage zu bringen. (Med. Welt 12. 598—99. 23/4. 1938. Hamburg-Barmbeck, Allg. Krankenh., II. med. Abt.) KANITZ.

A.-O. Etcheverry, Wirkung der Vagotomie auf die Blutzuckerkurven nach Glucose oder Insulin. Der Nervus vagus scheint nach den Verss. des Vff. an Hunden, Katzen u. Kaninchen die Insulinsekretion während der Hyperglykämie zu steigern u. während der Hypoglykämie zu vermindern. Es gibt also eine doppelte Regulation der Insulinsekretion, eine humorale u. eine nervöse. (C. R. Séances Soc. Biol. Filiales Associées 126. 147—49. 1937. Buenos Aires, Inst. de physiologie, Faculté de médecine.) KANITZ.

Rolf Hansen, Bilanz der Blutmauserung in der Schwangerschaft. (Klin. Wschr. 17. 521—24. 9/4. 1938. Rostock, Univ. Frauenklinik.) KANITZ.

Norman E. Freeman und J. Wallace Zeller, Die Wirkung der Temperatur auf die Menge des durch die sympathektomierte Pfote des Hundes fließenden Blutes mit Beobachtungen des Sauerstoffgehaltes und -kapazität, des CO₂-Gehaltes und p_H des arteriellen und venösen Blutes. (Amer. J. Physiol. 120. 475—85. 1/11. 1937. Massachusetts General Hospital.) KANITZ.

Koichiro Saito und Chin Kai Shueh, Der Einfluß der Urethananästhesie auf den Gasgehalt des Blutes. Wird ein Kaninchen mit 0,7—1,5 g pro kg Tiergewicht Urethan anästhesiert, so nimmt der CO₂-Geh. 30—60 Min. nach der Injektion ab, während der O₂-Geh. im gleichen Verhältnis ansteigt. Die O₂-Tension des arteriellen Blutes wird nicht durch die Injektion des Urethans beeinflusst. Dem Steigen der O₂-Kapazität ist ein Steigen des Hämoglobin verbunden. Ähnliche Verss., die an Milzsektomierten Kaninchen durchgeführt wurden, bestätigen die Tatsache, daß die Milz eine wichtige Rolle im Mechanismus der Hämoglobinzunahme während der Urethananästhesie spielt. (J. Biochemistry 26. 247—57. Sept. 1937. Kyoto, Imp. Univ., Inst. of Physiology. [Orig.: engl.]) BAERTICH.

R. Tschesche und H. J. Wolf, Die Wirkung der Pterine und einiger anderer Stoffe auf das Blutbild diätanämischer Jungtiere und ausgewachsener Ratten. (Vgl. C. 1937. I. 644.) *Xanthopterin*, *Erythropterin*, *Leukopterin* u. *Guanopterin* steigerten nach den Ergebnissen im Milchanämie-u. im Retikuloeytentest die Zahl der Erythrocyten bzw. Retikuloeyten. *Tyrosin* erwies sich in beiden Tiertesten ebenfalls wirksam. Vff. isolierten das von SUBBAROW, JACOBSON u. FISKE beschriebene komplexe Purin aus Leber u. untersuchten seine Wirksamkeit in beiden Tiertesten. Das isolierte Prod. ist anscheinend uneinheitlich u. in der Hauptsache Xanthin. Die Wrkg. des Prod. wird auf eine Verunreinigung unbekannter Art zurückgeführt. Weder Fraktion I aus der Leber nach SUBBAROW, JACOBSON u. PROCHOWNICK noch Lactoflavin waren in den beiden Tiertesten wirksam. (Hoppe-Seyler's Z. physiol. Chem. 248. 34—40. 16/7. 1937. Göttingen, Allg. Chem. Univ.-Labor. u. Med. Klin.) MAHN.

Else Schabbel und Alfred Bareuther, Die Wirkung von Leberextrakten. Die Bartonellenanämie von ERRÖS u. KUNOS u. die Kollargol-Saponinanämie von GOTTLIEBE werden als Meth. zur Auswertung von Leberextrakten abgelehnt. Die Leberwrkg. an Hunden auf Erythrocyten, Hämoglobin, Reticuloeyten, Thrombocyten u. Serumkalkspiegel eignen sich ebenfalls nicht als Test. Die am Hunde durch Follikelhormonvergiftung hervorgerufene Purpura kann durch Leberextrakt verhindert werden. (Dtsch. med. Wschr. 64. 80—82. 14/1. 1938. Berlin, Charité, Chirurg. Klinik.) ZI PF.

S. G. Lifieratos und **P. A. Tselios**, *Über die Wirkung einspritzbarer, hochkonzentrierter Leberpräparate auf den Cholesterinblutspiegel*. Bei endokrinen Störungen ovarieller Natur wird eine Abnahme des Blutcholesterins beobachtet. Leberextrakte enthalten einen Stoff, der das Cholesterin mobilisiert. (Dtsch. med. Wschr. **64**. 82—83. 14/1. 1938. Athen, Univ., I. Medizin. Klinik.) ZIPE.

Greta Hammarsten, *Harnsäuresteine und Harn-pH*. Harnsäuresteine wurden bei 4 von 24 azidogen gefütterten Ratten angetroffen. Als Ursache wird die zu hohe Harnazidität, andererseits die Zufuhr von Purinbasen angesehen. (C. R. Trav. Lab. Carlsberg Ser. chim. **22**. 193—98. 1938. Lund, Univ., Med.-chem. Inst.) NORD.

E. B. Forbes, **R. W. Swift** und **Alex Black**, *Die Messung der Wirksamkeit von Nahrungsgemischen. Neue Apparatur und Methodik*. (Vgl. C. 1936. I. 1448.) Vff. beschreiben eine App. für Stoffwechselunters. bei Ratten durch die C- u. N-Umsatzmessung (Abb. der Meßkammer u. Beschreibung ihrer Handhabung). Es werden zwei verschied. Unters.-Verff. eingehend beschrieben u. gek.; das eine besteht in period. Messungen bei längerer Vers.-Dauer mit unveränderlichen täglichen Nahrungsmengen; das andere besteht in der Vornahme von Umsatzmessungen beim Hungern, beim Füttern mit einer Nahrungsmenge zur Erhaltung u. einer solchen zum Wachstum; bzgl. der zahlreichen Einzelheiten vgl. das Original. Die jeweiligen Vorteile u. Beschränkungen der beiden Verff. werden gekennzeichnet. Ausführliche chem. u. ernährungsphysiol. Daten der 6 Vers.-Nahrungsgemische werden mitgeteilt. (J. Nutrit. **15**. 321—49. 10/4. 1938. Pennsylvania State Coll., Inst. Animal Nutrit.) SCHWAIBOLD.

Osmo Turpeinen, *Weitere Untersuchungen über die für die Ernährung notwendigen ungesättigten Fettsäuren*. (Vgl. EVANS, C. 1932. II. 239.) In Fütterungsverss. an Ratten mit fettfreier Nahrung nach der üblichen Meth. erwiesen sich Erucasäure, Ricinolsäure, Δ^{12} :13-Ölsäure u. Chaulmoograsäure (jeweils als Methyl- oder Äthylester zugeführt) wirkungslos. Linolsäure zeigte die bekannte positive Wrkg., u. zwar wurde als optimale Zufuhr eine Menge von etwas weniger als 100 mg täglich festgestellt. Linoleylalkohol zeigte eine gewisse Heilwrkg., die jedoch geringer war als diejenige von Linolsäure. Arachinsäure zeigte eine starke Heilwrkg.; bei Zufuhr von 33 mg des Methylesters täglich war das Wachstum optimal u. die Arachinsäure demnach erheblich wirksamer als Linolsäure. (J. Nutrit. **15**. 351—66. 10/4. 1938. Berkeley, Univ., Inst. Exp. Biol.) SCHWAIBOLD.

C. M. Mc Cay und **Henry Paul**, *Die Wirkung des Schmelzpunktes von Fett auf dessen Ausnutzung durch Meerschweinchen*. (Vgl. STEENBOCK, C. 1936. II. 1960.) Mit einer Grundnahrung von mit Isopropyläther extrahiertem Körnerfutter u. Alfalfaheu wurden Fettstoffwechselverss. unter Zusatz von 6% des zu untersuchenden Fettes durchgeführt [Castor-, Soja-, Oliven-, Cocosnuß-, Lachs-, Erdnuß-, Baumwollsaamen- (auch gehärtet) u. Maisöl, Butter, Schmalz u. a.]. Die mit den Faeces ausgeschiedenen Fettmengen waren im allg. bei Zufuhr von Fett mit höherem F. wesentlich erhöht. Die Fettausnutzung bewegte sich zwischen Castoröl u. Rindertalg von 69,2—22,0%. Bei Ratten (fetthaltige Grundnahrung) traten keine solche Unterschiede auf (Prüfung nur mit n. u. gehärtetem Baumwollsaamenöl). (J. Nutrit. **15**. 377—82. 10/4. 1938. Ithaca, Univ., Labor. Animal Nutrit.) SCHWAIBOLD.

A. Dorodnitzyna und **N. Roshanski**, *Einfluß des Alters auf den Nährwert der Proteine*. Die Änderung der Wachstumsenergie mit dem Alter beeinflusst die Wertigkeit der Proteine. Von den verwendeten Eiweißarten (Weizen, Roggen, Fleisch, Käse) wurden in verschied. Wachstumsperioden am besten die tier. Proteine verwertet. Die Indizes der pflanzlichen Proteine sind ungleich u. erfahren eine Verbesserung in der zweiten Periode des verzögerten Wachstums. Der Roggenindex war stets höher als der Index von Weizenmehl. Die Verwertung der Nahrung nimmt bei Hunden mit dem Wachstum zu, namentlich in bezug auf N. (Problems Nutrit. [russ.: Woprosy Pitaniya] **6**. 64—76. 1937.) SCHÖNFELD.

* **A. Richard Bliss jr.**, *Zur Kenntnis der Vitamine. Der Einfluß auf die Widerstandsfähigkeit gegen Infektion*. (Vgl. C. 1938. I. 2574.) Übersichtsbericht. (Drug Cosmetic Ind. **42**. 176—77. 182. 308—09. Febr./März 1938.) SCHWAIBOLD.

J. Kühnau, *Neue Vitamine*. Übersichtsbericht. (Umschau Wiss. Techn. **42**. 299—301. 3/4. 1938.) SCHWAIBOLD.

W. Catel, *Klinische und tierexperimentelle Studien über die normale und pathologische Physiologie des A-Vitamins*. Bei n. Menschen u. Tieren erwies sich der A-Geh. (A + Provitamin A) abhängig von Ernährung, Jahreszeit, Lebensalter u. individuellen Verschiedenheiten (auch von der Tierart), was bei der Feststellung u. Kennzeichnung

des Vitamin A-Spiegels zu berücksichtigen ist. Bei Frühgeborenen kann durch A-Zufuhr der Serum A-Spiegel stark erhöht werden bis zu einem bestimmten Maximum nach etwa 4 Wochen. Keratomalazie wurde auch bei ausreichender A-Zufuhr beobachtet. Morbus Basedow (Kind) konnte durch A-Therapie (Erhöhung des Blut-A-Spiegels) nicht beeinflusst werden. In Frauenmilch wurden im Mittel 0,4 mg/100 A gefunden. Bei n. Hunden wurde immer A-Ausscheidung beobachtet, bei Pflanzenfressern nie, bei Kindern nur unter patholog. Verhältnissen. Das venöse Blut scheint etwas A-reicher zu sein als das entsprechende arterielle. Das aufgenommene Vitamin A wird im Stoffwechsel offenbar in veränderter Form durch Harn oder Galle wieder ausgeschieden. (Klin. Wschr. 17. 574—75. 16/4. 1938. Leipzig, Univ., Kinderklinik.) SCHWAIBOLD.

Amy L. Daniels, *Ein Vergleich des Vitamin B₁-Gehaltes von roher und von eingedickter Milch durch die biologische 10-Tagemethode.* (Unter Mitarbeit von **Mary F. Deardorff** und **Dorothy R. Linn**.) (Vgl. SCHULTZ, C. 1937. I. 2624.) Mit einer B-komplexfreien Grundnahrung aus gereinigtem Casein 20, Rohrzucker 54,5, Crisco 19 u. Salzgemisch 3,5 neben täglich 2 Tropfen Lebertran u. nötigenfalls 0,5 g autoklavierter Molke (B-Komplex ohne B₁) wurde an Ratten durch Vgl. mit roher Milch u. mit kryst. B₁ festgestellt, daß eingedickte Milch etwa 60% weniger B₁ enthält als frische Sommermilch. Ferner wurde festgestellt, daß autoklavierte Hefe noch geringe, aber merkbare Mengen B₁ enthält. (Proc. Soc. exp. Biol. Med. 38. 212—16. 2/4. 1938. Jowa, Univ.) SCHWAIBOLD.

G. Török und **L. Neufeld**, *Beziehungen zwischen Vitamin B₁ und Schwefelstoffwechsel.* Nach Injektion von 1 cm Betaxin wurde eine geringe Senkung des anorgan. S, eine starke Senkung der Ä.-Schwefelfraktion u. eine Erhöhung des Neutralschwefels im Serum von Kaninchen festgestellt. Durch Fütterung mit erhitztem Hafer (120°) traten die entgegengesetzten Veränderungen ein; durch B₁-Zufuhr wie oben trat wieder Normalisierung ein. (Klin. Wschr. 17. 603—04. 23/4. 1938. Szegedin [Szeged], GREF-Kinderspital.) SCHWAIBOLD.

Aaron Arnold und **C. A. Elvehjem**, *Untersuchungen über die Vitamin B₁-Bedürfnisse wachsender Hühner.* (Vgl. KEENAN, C. 1935. I. 2037.) Bei Verwendung des Futtergemisches 242 A erwies sich in Verss. mit Hefe der B₁-Bedarf von Küken im prophylakt. Verf. als sehr konstant; in Verss. mit dem internationalen Standard (Tonerdeadsorbat) wurden die Tiere durch eine Menge entsprechend 20—25 i. E. in 100 g Nahrung gegen Polyneuritis geschützt; von einem Muster kryst. B₁ genügten zum Schutz 60 γ, von einem zweiten Muster waren 80 γ in 100 g Nahrung nötig. (J. Nutrit. 15. 403—10. 10/4. 1938. Madison, Univ., Dep. Agric. Chem.) SCHWAIBOLD.

Elda Robb, **Elle McC. Vahlteich** und **Mary S. Rose**, *Die Vitamin B₁-Aufnahme von Vorschulkindern.* Die Unters. der Nahrung (eingehende Angaben über die Zus.) von 4 Kindern im Rattenvers. ergaben eine B₁-Zufuhr von 376—611 Einheiten; ausreichende B₁-Zufuhr war gesichert, wenn mindestens 40% der Gesamtkalorien durch Milch, 18—20% durch Cerealienprodd. (davon die Hälfte Vollkornprodd.) u. 16—22% durch Früchte u. Gemüse gedeckt wurden. Wegen natürlicher Schwankungen u. wechselnder Verluste beim Kochen usw. kann der B₁-Geh. einer Nahrung nicht ohne Unters. genauer bestimmt werden. Auf die Eignung von Milch u. Vollkornprodd. zur B₁-Versorgung wird hingewiesen. (Amer. J. Diseases Children 55. 544—52. März 1938. New York, Columbia Univ., TEACHERS Coll.) SCHWAIBOLD.

Osmo Helve und **P. E. Simola**, *Über den Einfluß des B-Vitaminmangels auf den Phosphorstoffwechsel.* Der Geh. des Blutes an anorgan. P war bei B₁-Mangeltauben höher als bei Vgl.-Tieren mit B₁-Zulagen oder bei n. ernährten Tieren, der Geh. an Pyrophosphorsäure, Hexosephosphorsäure, Glycerinphosphorsäure u. gesamtem säurelösl. P dagegen niedriger. Die Werte des Muskels zeigten ähnliche Veränderungen. Die Tiere mit B₁-Zulagen erreichten jedoch allg. auch nicht die bei Tieren mit n. Nahrung festgestellten Werte. (Suomen Kemistilehti 11. B. 16. 25/3. 1938. Helsinki, Univ., Med.-chem. Labor. [Dtsch.]) SCHWAIBOLD.

* **A. C. Siddall**, *Vitamin B₁-Mangel als ein ätiologischer Faktor bei Schwangerschaftstoxämien.* (Vorl. Mitt.) Zahlreiche Beobachtungen führten Vf. zu dem Schlusse, daß die n. Funktion der Hypophyse nur bei entsprechender B₁-Zufuhr möglich ist (möglicherweise wie Jod u. Schilddrüse); bei der n. Frau führt B₁-Mangel zu Beriberi, deren Symptome durch Unterfunktion der Hypophyse hervorgerufen werden; bei der Schwangeren führt B₁-Mangel zu Überkompensation oder maligner Hyperfunktion der Hypophyse, wodurch die Symptome der Toxämie hervorgerufen werden. Toxämie

sollte demnach durch B_1 zu verhindern oder zu heilen sein. (Amer. J. Obstetrics Gynecol. 35. 662—67. April 1938. Oberlin, O.) SCHWAIBOLD.

A. Mustafa, *Anregende Wirkung gewisser Bestandteile des Hefeextraktes auf die Bildung von Diphtherietoxin*. Sowohl kryst. Vitamin B_1 wie auch B_1 -freier Hefeextrakt (durch Erhitzen bei alkal. Rk.) zeigen diese anregende Wrkg., jedoch in beiden Fällen in geringerem Ausmaße (auch bei Zusatz beider Prodd. zusammen) als frischer Extrakt. Demnach spielen noch andere Faktoren unbekannter Art eine erhebliche Rolle bei der anregenden Wrkg. des Hefeextraktes auf das Wachstum u. das Toxin-Bldg.-Vermögen des Diphtheriebacillus. (C. R. Séances Soc. Biol. Filiales Assocées 126. 558—60. 1937. Paris, Inst. Pasteur.) SCHWAIBOLD.

H. G. K. Westenbrink und **J. Goudsmit**, *Aneurinstoffwechsel und Schwangerschaft*. Der Aneurineh. im Harn war bei den untersuchten, nichtschwangeren Frauen aus bemittelten Kreisen beträchtlich höher als bei Frauen der Armenpraxis. In allen Fällen schieden Schwangere im Mittel viel weniger Aneurin aus als Nichtschwangere der entsprechenden Bevölkerungsschicht. Bis auf eine Ausnahme war bei den Schwangeren der Sättigungsgrad an Vitamin B_1 bei weitem nicht erreicht, u. zwar war der Aneurinmangel in den Fällen mit schlechter Ernährung u. krankhaften Symptomen am größten. — Die Bestimmungen wurden nach der C. 1937. II. 3028. 1938. I. 104 angegebenen Thiochrommeth. ausgeführt. (Nederl. Tijdschr. Geneeskunde 82. 1076 bis 1083. 5/3. 1938. Amsterdam, Univ.) ERXLBEN.

Hans v. Euler und **Maj Malmberg**, *Einfluß der Eingaben von Ascorbinsäure und Citrin auf den Gehalt des Meerschweinchenblutes an vitalfärbaren Erythrocyten*. II. (I. vgl. C. 1938. I. 3073.) Der früher (I. c.) vermutete Zusammenhang der bei Skorbut auftretenden Anämie der Meerschweinchen mit der Bldg. vitalfärbbarer Erythrocyten hat sich bestätigt. Die oft (nicht immer) im Verlaufe des Skorbut auf tretende Verminderung der vitalfärbbaren Erythrocyten um 20—30% kann nach Eingabe von Ascorbinsäure (I) oder Citrin wettgemacht werden. Die Wrkg. der I wird vor allem im Hinblick auf die H-Übertragungen u. auf das Vorhandensein eines spezif. Apoenzyms erörtert. (Hoppe-Seyler's Z. physiol. Chem. 252. 24—30. 24/2. 1938. Stockholm.) ALBERS.

Inga Laurin, *Einige Sättigungsversuche mit Ascorbinsäure bei Kindern*. Unterss. an 42 Kindern (2 Wochen bis 11 Monate alt) u. deren Muttermilch, soweit sie eine solche erhielten, mit der Indophenolmeth.; Belastungsverss. mit täglichen Dosen von 2-50 mg Ascorbinsäure. Bei Brustkindern trat schon am 1., in einzelnen Fällen am 2. Tage nach der Belastung eine starke Erhöhung der C-Ausscheidung im Harn ein, bei künstlich, ohne bes. C-Zulagen ernährten Kindern erst nach einer Reihe (3—12) Belastungstagen; künstlich ernährte Kinder mit C-Zulagen zeigten jedoch nur in wenigen Fällen eine Rk. wie die Brustkinder. Bei letzteren zeigte das Verh. eine gewisse Parallelität mit der mit der Milch je kg Körpergewicht zugeführten C-Menge. Weitere Einzelheiten vgl. das Original. (Acta Paediatrica 20. 352—69. 1938. Malmö, Flenburg, Childrens Hosp.) SCHWAIBOLD.

Elisabeth Urbanitzky, *Über die Behandlung von Ernährungsstörungen bei Säuglingen mit Ascorbinsäure*. Unterss. an 60 Fällen mit leichten bis schweren derartigen Störungen, darunter 2 Fälle mit alimentärer Intoxikation ergaben, daß durch intravenöse Injektion von 1 cm Cebion bei leichten Fällen rasche Ausheilung herbeigeführt werden kann, während bei schweren u. veralteten Fällen 3—4 Injektionen notwendig sind. (Z. Kinderheilkunde 59. 553—55. 2/4. 1938. Wien, Evangel. Kinderheim.) SCHWAIBOLD.

I. J. Kligler und **K. Guggenheim**, *Der Einfluß von Vitamin C auf das Wachstum von Anaeroben bei Gegenwart von Luft, unter besonderer Berücksichtigung der relativen Bedeutung von Eh und O_2 beim Wachstum von Anaeroben*. Zugabe von Vitamin C zu Nährlsgg. begünstigt das Wachstum von Clostridium welchii bei Ggw. von Luft. Glucose verbessert das Wachstum, ersetzt aber nicht das Vitamin. In Tyrodepeptonmedien nimmt die erforderliche Vitamin-C-Menge mit steigender Peptonkonz. zu. Fällt die Vitamin C-Konz. unter 0,005%, so hört das Wachstum auch bei Ggw. großer Peptonmengen auf. Das Red.-Potential des Mediums, in dem Clostridium wächst, ist — 0,125 v. Glucose ändert nicht das Potential u. ist ohne Wrkg. auf den Vitamin C-Verlust, während Pepton das Potential erniedrigt u. eine Schutzwrkg. auf das Vitamin ausübt. Die Verss. zeigen, daß anaerobes Wachstum durch das Eh u. nicht durch die O_2 -Tension bestimmt ist. Bei anscheinend niedrigem Eh ist Wachstum bei O_2 -Ggw. möglich. Steigt das Eh über den krit. Punkt, dann stört freier O_2 die Oxydationsred.-Prozesse der Zelle.

(J. Bacteriology 35. 141—56. Febr. 1938. Jerusalem, Univ., Dep. of Hygiene and Bacteriol.)

SCHUCHARDT.

A. Szent-Györgyi, *Die Identifizierung des Vitamins C*. Gegenüber den Bemerkungen von CoX (C. 1938. I. 2909) stellt Vf. fest, daß er bereits im März 1932 den Nachw. der Identität von „Hexuronsäure“ mit Vitamin C bekanntgegeben hat. (Science [New York] [N. S.] 87. 214—15. 4/3. 1938. Szegedin [Szeged], Univ.) SCHWAIBOLD.

B. A. Kudrjaschow, *Über die Natur und die physiologische Rolle des Vitamin E*. Inhaltlich ident. mit der C. 1938. I. 927 referierten Arbeit. (Advances mod. Biol. [russ.: Usspechi ssowremennoi Biologii] 7. 198—215. 1937. Moskau.) KUTSCHER.

L. Dontcheff, *Die Veränderung der Geschwindigkeit der Oxydation des Äthylalkohols im Verlaufe des Fastens bei der weißen Ratte*. Vers.-Ergebnisse in Tabellen u. Kurven dargestellt. (C. R. Séances Soc. Biol. Filiales Associées 126. 462—64. 1937. Strasbourg, Faculté de médecine.) KANITZ.

L. Dontcheff, *Der Einfluß verschiedener Grundformen der Nahrung auf die Geschwindigkeit der Oxydation des Äthylalkohols bei entkräfteten Homiothermen (weiße Ratte)*. Untersucht wurde der Einfl. von Saccharose, Glucose, rohes u. gebratenes mageres Fleisch, Schweineschmalz u. Olivenöl beim n. u. fastenden Tier. (C. R. Séances Soc. Biol. Filiales Associées 126. 465—67. 1937. Strasbourg, Faculté de médecine, Inst. de physiologie.) KANITZ.

S. B. Barker und J. E. Sweet, *Wirkungen hoher Kohlenhydratgaben bei experimentellem Diabetes*. Im Gegensatz zu einer Arbeit von BARKER, CHAMBERS u. DANN (vgl. C. 1937. II. 3620) fanden MIRSKY u. Mitarbeiter (vgl. C. 1937. II. 245), daß hohe Gaben von Glucose bei pankreasextomierten Tieren ketolyt. u. proteinsparende Wirkungen hervorgerufen. Um zu prüfen, ob in Abwesenheit von Insulin Abbau von Glucose u. Bldg. von Glykogen möglich ist, wurden nephrektomierten-pankreasextomierten Hunden große Mengen von Glucose injiziert. Dabei traten deutliche stickstoffsparende u. ketolyt. Effekte auf, doch zeigt die Konstanz des Respirationsquotienten, daß keine Oxydation der zugefügten Kohlenhydrate stattfindet. Die Kohlenhydratwerte des Gewebes zeigen, daß sich nach Verabreichung von Glucose sowohl in der Leber wie im Muskel bedeutende Mengen von Glykogen bilden, wahrscheinlich wird alle Glucose in Glykogen übergeführt. Trotz der Bldg. von Glykogen u. hohen Kohlenhydratgeh. des Gewebes findet keine Oxydation von Zucker statt, u. die beobachteten stickstoffsparenden u. ketolyt. Effekte müssen eine andere Ursache haben. (Science [New York] [N. S.] 86. 270—71. 17/9. 1937. New York, Cornell Univ., Medical College.) BOHLE.

A. Yovanovitch, *Nutzbarmachung der Lävulose beim Diabetes*. Der Organismus des Diabetikers kann die Lävulose ausnutzen entweder durch direkte Verbrennung oder nach vorherigem Umbau in Glykogen. Orale Gabe von 100 g Lävulose vermindert die Ausscheidung von Glucose u. bringt die Acetonkörper des Harns zum Verschwinden. (C. R. Séances Soc. Biol. Filiales Associées 124. 477—79. 1937. Belgrad, Städt. Labor. f. Bakteriologie u. Chemie.) KANITZ.

Glady Annie Hartwell, *Zur Verdauung von Fett durch Pankreaslipase*. Cocosfett wurde durch Pankreaslipase schneller verdaut als irgendein anderes Fett. Palmkernöl u. Ricinusöl wurden schneller verdaut als Butterfett, während Mandelöl, Erdnußöl, Schweinefett, Rinderfett (Oleo u. Stearin), Kakaobutter, Lebertran, Baumwollsamensöl, Schmalz, Hammelfett, Olivenöl, Palmöl, Premier jus, Sojabohnenöl, gehärtetes Walöl u. gehärtetes Arachisöl deutlich u. langsam in annähernd gleicher Geschwindigkeit verdaut wurden. (Biochemical J. 32. 462—66. März 1938. London, King's College of Household and Social Science.) GROSZFELD.

Goichi Ikeda, *Beitrag zur Harnstoffbildung im Tierkörper*. Um die Bedeutung des von WADA aufgefundenen Citrullins in der Harnstoffsynth. im Tierorganismus zu klären, wurden vom Vf. Durchströmungsverss. an der Hundeleber mit Citrullin- u. Ammoniakzusatz zum Blut ausgeführt. Weiterhin wurde der Einfl. von Hunger (I) u. Eiweißfettdiät (II) auf die Harnstoffsynth. untersucht. Citrullin befördert den aus NH₂ Harnstoff bildenden Prozeß in der Leber der Säugetiere. I u. II, bes. die letztere stören die Harnstoffsynth.; die Störung entwickelt sich mit der Hungerdauer. (J. Biochemistry 27. 141—56. Jan. 1938. Nagasaki, Japan, Univ. Med. Klinik. [Orig.: dtseh.]) BAERTICH.

C. D. De Langen und W. Grotepass, *Zur Frage des Porphyrinstoffwechsels beim Auf- und Abbau des Blutes*. Bei Kaninchen, denen große Blutmengen entzogen werden u. daher kein abnormaler Blutabbau im Körper stattfindet, jedoch eine intensive Regeneration besteht, werden große Mengen Porphyrin (I) gefunden, und zwar in

den Blutkörperchen. Es erscheint sehr unwahrscheinlich, daß diese I als Abbauprod. des Hämoglobins angesehen werden können; diese Stoffe spielen beim Aufbau des Blutfarbstoffes eine Rolle. Die hämolyt. Anämien zeigen dasselbe. Bei mäßiger Hämolyse u. starker Regeneration tritt Zunahme von I auf, bei schwacher findet man weniger I. Bei außerordentlich starker Hämolyse u. gleichzeitig starker tox. Organbeschädigung bleibt I sehr niedrig und kann sogar verschwinden. Man sieht, daß dieser hämolyt. Prozeß an sich nicht zu einer Zunahme des I in den Erythrocyten führt. (Acta med. scand. 94. 245—53. 1938. Utrecht, Reichs-Univ., Klinik für innere Med., WILLEM ARNTSZ-Stiftung.)

J. H. Comroe und **Carl F. Schmidt**, *Die Bedeutung der Reflexe des Glomus caroticum für die chemische Regulation der Atmung des Hundes*. Die chem. Rezeptoren des Glomus caroticum des Hundes sind druckunempfindlich u. werden erregt durch Lobelin, Cyanid, Anoxämie, CO₂-Überladung des Blutes u. bei Sauerstoffabwesenheit durch CO. Der Glomus caroticum stellt einen chem. accessor. Regulationsapp. der Atmung dar, der unter physiol. Bedingungen auf Änderungen der Oxydationsvorgänge im Glomus anspricht. Die Glomus caroticum-Reflexe sind gegenüber Einw. von Narkotica, Anoxämie u. CO₂-Überladung resistenter als die reflektor. Funktion des Atemzentrums. (Amer. J. Physiol. 121. 75—97. 1/1. 1938. Univ. of Pennsylvania, Labor. of Pharmacol.) ZIPF.

B. S. Polak und **J. C. De Wit**, *Über Atmungsverbesserung durch Adrenalin im Tierversuch*. Adrenalin hat nach kurzer Apnoe vor allem bei wiederholten Injektionen eine erregende Wrkg. auf die durch Morphín, Urethan u. Avertin geschädigte u. häufig auch auf die n. Atmung von Kaninchen u. Katzen. (Arch. int. Pharmacodynam. Thérap. 55. 484—92. 1937. Leiden, Reichsuniv., Pharmako-Therapeut. Inst.) ZIPF.

Ranyard West, *Die Wirkung von Curarin auf den Atmungsmechanismus*. Curarin hat eine direkte konstriktor. Wrkg. auf Bronchien u. Bronchiolen, setzt die Kontraktionsstärke der Muskulatur herab u. vermindert den Muskeltonus. Die bronchokonstriktor. Wrkg. beruht wahrscheinlich auf einer Verunreinigung. (J. Physiology 91. 437—46. 14/1. 1938. Oxford, Dep. of Pharmacol.) ZIPF.

E. Philippot, *Wirkung einiger Cholinesterase auf die respiratorischen und zirkulatorischen Sinus caroticus-Reflexe*. Von Cholinesterase wirken diejenigen am stärksten erregend auf die Rezeptoren des Sinus caroticus, welche die stärkste nicotinartige Wrkg. besitzen. (Arch. int. Pharmacodynam. Thérap. 57. 357—68. 1937. Lüttich [Liège], Univ., Inst. de Thérapeutique expérimentale.) ZIPF.

E. Lehnartz, *Der heutige Stand der Forschungen über den Muskelchemismus*. Übersicht. (Zbl. inn. Med. 59. 65—80. 81—95. 1938. Göttingen.) H. J. SCHMIDT.

D. Ferdman, *Ergebnisse der 10-jährigen Erforschung der Rolle der Adeninnucleotide im Chemismus der Muskeltätigkeit*. (Vgl. C. 1937. II. 1397.) Zusammenfassende Darst., über die bisher aufgefundenen Adeninnucleotide, ihren chem. Aufbau, ihre Rolle als Co-Fermente der anaeroben Glykolyse, sowie über ihre Bedeutung als Energiequelle der Muskelkontraktion. (Advances mod. Biol. [russ.: Usspechi ssowremennoi Biologii] 7. 243—63. 1937. Charkow.) KUTSCHER.

Lawrence Pollard Kendal und **Leonard Hubert Stickland**, *Studien über die Glykolyse. I. Apomyozymase und Co-Enzyme in Muskelextrakten*. Gewaschene Kaninchenmuskulatur wird wiederholt mit Na₂HPO₄ extrahiert. Der 1. Extrakt kann mit Mg u. Adenosintriphosphat voll regeneriert werden, absteigend wirkt der 4. nur noch auf Stärke unter Milchsäurebildung. Die Experimente bestätigen, daß ein Co-Enzym zur Glykolyse notwendig ist. Im Muskelkochsaft muß sich noch ein anderes unbekanntes Co-Enzym finden. (Biochemical J. 31. 1758—72. Okt. 1937. Leeds, Univ., Abt. für experimentelle Pathologie u. Krebsforschung.) H. J. SCHMIDT.

Lawrence Pollard Kendal und **Leonard Hubert Stickland**, *Studien über Glykolyse. II. Die ersten Stufen der Glykolyse im Muskelextrakt*. Der 1. Schritt zur Milchsäurebildg. ist die Umwandlung von Kohlenhydrat in CORI-Ester, der 2. Schritt führt vom CORI-Ester zum EMBDEN-Ester. Es wird der Einfl. der Co-Enzyme u. ihrer Konz. geprüft. (Biochemical J. 32. 572—84. März 1938. Leeds, Univ., Abt. f. experimentelle Pathologie u. Krebsforschung.) H. J. SCHMIDT.

L. P. Kendal und **L. H. Stickland**, *Die ersten Stufen der Glykolyse in Muskelextrakten*. Das Verh. eines nach eigener Meth. hergestellten Kaninchenmuskelextraktes gegenüber Stärke wird beschrieben. Phosphatveresterung findet dabei in Ggw. von Mg u. Adenosintriphosphorsäure statt. Es wird erst ein Hexose-1-ester gebildet, dann findet eine Verlagerung in den Hexose-6-ester statt. Noch $\frac{1}{200000}$ -mol. Adenosintriphos-

phate bewirken eine Veresterung. Es wird keine Übereinstimmung mit den Ergebnissen von PARNAS u. LEHMANN u. NEEDHAM gefunden. (Nature [London] 140. 360—61. 28/8. 1937.) H. J. SCHMIDT.

A. Reginster, *Untersuchungen über das diffusible und nichtdiffusible Kalium des Muskels*. Bestätigung der Arbeiten von FRICKER u. ERNST. Verss. mit direkter u. indirekter Reizung am Froschgastrocnemius ergeben ein Absinken des Verhältnisses fixes K/ionisiertes K von 2—4 auf 1,4—1,8. Das ionisierte K vermehrt sich bei der Kontraktion auf Kosten des fixen K. (Arch. int. Physiol. 45. 69—74. Juni 1937. Lüttich, Biol. Hauptlabor.) H. J. SCHMIDT.

Jean March Innes, *Phosphagenbildung und Oxydation von Triosephosphat im Muskelextrakt*. Kreatinphosphorsäure kann aerob in Ggw. von Hexosediphosphorsäure u. Jodessigsäure u. in Abwesenheit von freiem anorgan. Phosphat gebildet werden. In Ggw. von freiem anorgan. Phosphat, Hexosediphosphorsäure, Jodacetat oder Fluorid wird auch Kreatinphosphorsäure aerob gebildet, u. zwar in den Verss. mit Fluorid auf Kosten des anorgan. P, im Gegensatz zu den Verss. mit Jodacetat. Es ergibt sich, daß die zur Phosphorylierung in Ggw. von Jodacetat nötige Energie aus dem Zerfall von Phosphorbrenztraubensäure herrührt, nicht aus der Oxydation von Triosephosphat. Die Energie zur Phosphorylierung im fluoridvergifteten Extrakt wird entweder durch gekoppelte Dismutation oder durch Dismutation u. Oxydation geliefert. (Biochemical J. 31. 1586—94. Sept. 1937. Cambridge, Biochem. Labor.) H. J. SCHMIDT.

[russ.] **P. Ja. Leltschuk**, Der Einfluß von Insulin auf die Eierstöcke und auf einige andere Drüsen der inneren Sekretion. Experimentelle histologische Untersuchungen. Rostow a. Don: Obl. Kn-wo. 1937. (52 S.) 1.50 Rbl.

Gabriele Monasterio, Principi di chimica fisiologica e patologica. Parte I: I costituenti chimici dell'organismo. Pisa: Tip. I. Pellegrini. 1938. (182 S.) 8°. L. 25.

E₆. Pharmakologie. Therapie. Toxikologie. Hygiene.

O. F. P. Otzen, *Pharmazeutische Chemie und Heilkunde*. Sammelbericht über Zusammenarbeit von Chemiker u. Mediziner in der Erfindung von Heilmitteln. (Pharmac. Tijdschr. Nederl.-Indië 15. 65—70. 1/3. 1938.) GROSZFELD.

G. M. Ranzman, *Über die Behandlung der Lungengangrüne mit Sauerstoff*. (Vorl. Mitt.) Bericht über einige günstige Ergebnisse. Der Sauerstoff wurde einmal in 3 bis 4 Tagen in einer Menge von 500—700 ccm unter die Haut in der Gegend des Schulterblattes gegeben. (Sowjetruss. ärztl. Z. [russ.: Ssowetski wratschebny Shurnal] 41. 1389—92. 30/9. 1937. Leningrad, II. Med. Inst.) KUTSCHER.

C. Meiners, *Über die perorale Zufuhr eines kolloidalen mit Eiweiß gelösten Tricalciumphosphatpräparates*. Trikalkol, ein Tricalciumphosphatpräp., in dem der Kalk mittels Phosphorsäure an Milcheiweiß koll. gebunden ist, wird bei peroraler Verabreichung im Tiervers. u. beim Menschen gut resorbiert. Das Präp. kann therapeut. bei Mangel oder erhöhtem Bedarf an Kalk u. Phosphorsäure verwendet werden. (Med. Klinik 34. 157—59. 4/2. 1938. München, Univ., II. Med. Klinik.) ZIFF.

M. Lilia Mareque und A. D. Marenzi, *Darmresorption von Phenolen*. Weiße Ratten resorbieren innerhalb von 15 Min. bei peroraler Zufuhr pro 100 g Körpergewicht u. pro Stde. 14 mg Phenol, 18 mg Hydrochinon u. 2,8 mg p-Kresol. (C. R. Séances Soc. Biol. Filiales Associées 127. 153—54. 1938. Buenos Aires, Faculté de médecine, Inst. de physiol.) ZIFF.

René Combette und René Legendre, *Wirkung des Rotenons auf einige Seewassertiere*. Untersucht wurde die Wrkg. des Rotenons auf Crenilabrus melops. L. u. Labrus bergylla, die beide gegen das Gift außerordentlich empfindlich sind, auf Gobius paganelus u. Nerophis lumbriciformis, die eine etwas geringere Empfindlichkeit zeigen. Weiterhin wurden folgende Tiere zur Unters. herangezogen: Ciona intestinalis, Cardium edule, Littorina littorea, Carcinus maenas u. Leander serratus, Arenicola marina u. Aricia latreilli u. schließlich Asterias rubens. (C. R. Séances Soc. Biol. Filiales Associées 124. 49—50. 1937.) MAHN.

Richard C. Bodo und Chandler Mc C. Brooks, *Die Wirkungen von Morphin auf Blutzucker und Reflexfähigkeit der Spinalkatze*. Bei längerer Zeit am Leben erhaltenen Spinalkatzen mit Durchschneidung des Rückenmarks in Höhe des 6.—7. Cervical-segments führt Morphin zu vorübergehender leichter Blutzuckersenkung mit anschließendem Anstieg. Die spinalen Reflexe werden durch Morphin abgeschwächt, während die sympath. Nerven Elemente im Rückenmark u. im Grenzstrang nicht be-

einflußt werden. (J. Pharmacol. exp. Therapeut. **61**. 82—88. 1937. Baltimore, JOHNS HOPKINS Univ., School of Medicine, Dep. of Physiol.) ZIFP.

Jean Régnier und **A. Quevauviller**, *Verschiedene Wirkung zweier Morphinsalze (Chlorhydrat und Phenylpropionat) auf die Erregbarkeit des motorischen Nervenstammes in elektrolytfreiem Milieu. Vergleich der Wirkung des Chlorhydrats unter diesen Bedingungen und in Ringelösung.* Morphinphenylpropionat wirkt auf den motor. Nerven des Frosches — Veränderung von Chronaxie u. Rheobase — 20—30-mal stärker als Chlorhydrat. (C. R. Séances Soc. Biol. Filiales Associées **124**. 623—26. 1937.) ZIFP.

Munir A. Kanan, *Wirkung von Morphinsulfat auf die Darmbewegung und ihre Beeinflussung durch Atropinsulfat.* Die durch Morphin veränderte Darmbewegung von Hunden wird nur durch hohe subcutane oder intravenöse Atropindosen antagonist. beeinflusst. (Proc. Soc. exp. Biol. Med. **36**. 506—08. 1937. Beirut, American. Univ., School of Medicine, Dep. of Pharmacol.) ZIFP.

Jean Régnier und **Suzanne Lambin**, *Vergleich der Ergebnisse der verschiedenen Methoden zur Beurteilung der verschiedenen Wirkung verschiedener Morphinsalze.* Bei direkter Einw. auf den Froschnerven wirkt Morphinphenylpropionat 20—30-mal stärker als das Chlorhydrat, welches 5—10-mal wirksamer ist als das Citrat. Gemessen am Eintritt der Anästhesie beim Kaninchen nach intravenöser Injektion ist das Phenylpropionat viel stärker wirksam als das Chlorhydrat u. letzteres viel stärker als das Citrat. Der Lidreflex des Kaninchens wird jedoch bei intravenöser Injektion vom Citrat leichter unterdrückt als vom Chlorhydrat u. vom Phenylpropionat. Die Ermittlung der mittleren subcutanen Letaldosis für die Maus ergab, daß das Citrat 1,6-mal giftiger als das Chlorhydrat u. letzteres 1,25-mal toxischer als das Phenylpropionat ist. (C. R. Séances Soc. Biol. Filiales Associées **127**. 116—18. 1938.) ZIFP.

J. P. Quigley, *Verminderte Wirkung einer zweiten Anwendung von Atropin oder Novatropin. Mechanismus der Erholung.* Bei hungernden Hunden u. Personen kann die Wrkg. einer zweiten Atropin- oder Novatropininjektion kurz nach Abklingen der Wrkg. der Erstinjektion — Wiederkehr von Tonus u. Motilität des Magendarmtraktus — schwächer ausfallen. Die durch Insulin erzeugte Hypermotilität des Magens wird durch eine zweite Atropin- oder Novatropininjektion weniger stark gehemmt als durch die Erstinjektion. Dieselben Beobachtungen wurden gemacht, wenn auf eine Erstinjektion von Atropin eine Zweitinjektion von Novatropin oder umgekehrt folgte. Die abgeschwächte Wrkg. einer Zweitinjektion von Atropin oder Novatropin kann nicht durch vermehrte Elimination erklärt werden, sondern beruht wahrscheinlich auf einer Resistenzsteigerung der Angriffspunkte. (Proc. Soc. exp. Biol. Med. **36**. 450—52. 1937. Cleveland, O., Western Reserve Univ., Univ. Med. School, Dep. of Physiol.) ZIFP.

John C. Krantz, **C. Jelleff Carr** und **Frances F. Beck**, *Weitere Untersuchungen zum Barbitursäure-Pikrotoxin-Antagonismus.* Pikrotoxin vermindert bei weißen Ratten die Abnahme des Sauerstoffverbrauches durch Nembutal, steigert aber den Sauerstoffverbrauch n. Tiere nicht. In vitro wird die Herabsetzung des Sauerstoffverbrauches des ganzen Rattenhirnes u. des Medullaonsanteiles mittels Nembutal durch Pikrotoxin nicht aufgehoben. Die Atmungserregung durch Pikrotoxin läuft nicht über den Carotissinusreflex. Die antagonist. Wrkg. von Pikrotoxin gegenüber Barbitursäuren beruht wahrscheinlich auf der Krampf- u. Weckwrkg. des Pikrotoxins. (J. Pharmacol. exp. Therapeut. **61**. 153—61. 1937. Maryland, Univ. School of Medicine, Dep. of Pharmacol.) ZIFP.

Milton T. Bush, *Hydrolyse der Salze von Barbitursäuren in Beziehung zur Schnelligkeit des Eintritts der Anästhesie.* Zwischen Schnelligkeit des Eintritts der Anästhesie u. dem Hydrolysegrad der Natriumsalze von Phenobarbital, Barbital, Amytal, Pentobarbital u. Evipal bestehen wahrscheinlich keine Beziehungen. (J. Pharmacol. exp. Therapeut. **61**. 134—38. 1937. Nashville, Tenn., Vanderbilt School of Medicine, Dep. of Pharmacol.) ZIFP.

A. H. Maloney und **J. W. Ross**, *Intravenöse Pentobarbitalnarkose bei Kaninchen.* In 2500 Kaninchenvers. erwies sich Pentobarbital (Äthyl-1-methylbutylbarbitursäure) als rasch wirkendes, genügend wirksames u. unschädliches Narkoticum. Pentobarbital-Natrium wurde in 5 $\frac{1}{2}$ %ig. Lsg. intravenös mit einer Geschwindigkeit von etwa 1 cem pro 30 Sek. injiziert. Die optimale Dosis beträgt 20 mg (17,5—25) pro kg. (Proc. Soc. exp. Biol. Med. **36**. 502—03. 1937. Washington, Howard Univ., School of Medicine, Dep. of Pharmacol. and Obstetrics-Gynecology.) ZIFP.

Hermann Rave, *Intravenöse Narkose à la reine.* Die intravenöse Narkose à la reine mit Eunarcon eignet sich wegen Einfachheit u. Ungefährlichkeit für klin. u. häusliche

Geburtshilfe. (Zbl. Gynäkol. **62**. 355—58. 12/2. 1938. Köln-Ehrenfeld, St.-Franziskus-Hospital, Geburtshilfl. Abt.) ZIFF.

Bengi Åkerblom, *Rauschnarkose mit Eunarcon*. (Schmerz, Narkose, Anästhesie **10**. 160—63. Dez. 1937. Linköping.) PFLÜCKE.

W. Gießelmann, *Ist das Kurznarkoticum Eunarcon in der Urologie verwendbar?* In 53 Fällen hat sich die Eunarconnarkose in der urolog. Praxis bewährt. (Z. Urolog. **32**. 110—11. 1938. Hannover, Privatklinik Bertastraße.) ZIFF.

L. R. Müller, *Über die physikalisch-chemischen Vorgänge, welche dem Schläfe zugrunde liegen*. (Dtsch. med. Wschr. **63**. 1933—37. 24/12. 1937. Erlangen.) PFLÜCKE.

W. A. Awrutowa, *Beobachtungen mit dem neuen anästhetischen Mittel — Convocain*. Als Convocain werden 3 Derivv. der Alkaloide Convolvin u. Convolamin (dargestellt aus der Pflanze *Convolvulus pseudocanthabricus*) bezeichnet. Sie sind gut wasserlöslich u. kochbeständig. Die beste Wrkg. zeigte das Convocain I, welches in 1—2 $\frac{1}{2}$ %-Lsgg. für 35 Min. eine ausgezeichnete oberflächliche u. tiefe Anästhesie des Augapfels bewirkt; Reizwirkungen auf das Epithel der Hornhaut traten nicht auf, ebenso keine Beeinflussung der Akkomodation. Gegenüber dem Cocain besitzt es den Vorzug, den intraokulären Druck nicht zu verändern. Die Toxizität des Präp., gemessen an weißen Mäusen, ist etwa doppelt so groß wie beim Cocain. Convocain I wurde bei verschied. Augenoperationen erprobt. Convocain II u. III zeigen eine schwächere anästhet. Wrkg. u. eine leichte Reizung der Epithelien. (Sowjetruss. ärztl. Z. [russ.: Ssowetski wratschebny Shurnal] **41**. 837—42. 15/6. 1937. Leningrad, I. med. Inst. Augenklinik.) KUTSCHER.

A. R. McIntyre und **R. F. Sievers**, *Toxizität und anästhetische Wirkung einiger Alkoxybenzoate und verwandter Verbindungen*. β -Diäthylaminoäthyl-2-oxy-3-methylbenzoat, β -Diäthylaminoäthyl-3-amino-4-äthoxybenzoat, β -Diäthylaminoäthyl-4-äthoxybenzoat, β -Diäthylaminoäthyl-4-propoxybenzoat u. γ -Diäthylaminopropyl-4-äthoxybenzoat wirken an Kaninchen, Meerschweinchen u. am Menschen so stark lokal-anästhesierend, daß eine genauere Unters. lohnend erscheint. γ -Dimethylaminopropyl-3-methyl-4-butoxybenzoat eignet sich voraussichtlich zur Schleimhautanästhesie. (J. Pharmacol. exp. Therapeut. **61**. 107—20. 1937. Omaha, Neb., Univ., Med. Coll., Dep. of Physiol. and Pharmacol.) ZIFF.

M. A. Lesser, *Sulfanilamid*. Angaben über die physiol. Wrkg. von *p*-Aminobenzolsulfonsäureamid (= Sulfanilamid, „Sulphonamid“, „Streptocid“, „Colsulanyd“, „Prontosil album“, „Prontylin“ oder „Sulfamidyl“) nach dem Schritttum. (Drug Cosmetic Ind. **42**. 171—73. 193—95. 1938.) ELLMER.

E. K. Marshall, Kendall Emerson und **W. C. Cutting**, *Die Verteilung von Sulfanilamid im Organismus*. Beim Hunde verteilt sich Sulfanilamid etwa gleichmäßig auf alle Gewebe mit Ausnahme von Fett u. Knochen. Die Sulfanilamidkonz. im Liquor cerebrospinalis geht der Blutkonz. parallel u. ist etwas niedriger als letztere. (J. Pharmacol. exp. Therapeut. **61**. 196—204. 1937. Baltimore, The Johns Hopkins Univ., Dep. of Pharmacol. and Exp. Therap.) ZIFF.

Charles M. Campbell, *Wirkung von Sulfanilamid auf das Blutbild*. Mäßige Gaben von Sulfanilamid führen zu leichter Reticulocytenvermehrung ohne Anämie oder Leukopenie. (Lancet **234**. 247—48. 29/1. 1938. London, British Postgraduate Medical School, Dep. of Pathol.) ZIFF.

J. W. Mull und **J. T. Smith**, *Die Wirkung des Sulfanilamids auf die Sauerstoffkapazität des Blutes*. An einem Fall wird gezeigt, daß diese Verb. die O₂-Kapazität des Blutes beträchtlich herabsetzt. (J. Amer. med. Ass. **110**. 439—40. 5/2. 1938. Cleveland.) ABDERHALDEN.

Earl B. McKinley, Ellen Gray Acree und **Jean Sinclair Meck**, *Sulfanilamid bei Viruskrankheiten*. Die Behandlung mit Sulfanilamid bei experimentellen Infektionen von Poliomyelitis, Kaninchenfibrom u. Kaninchenmyxom war unwirksam. Offenbar hängt dies mit der intracellulären Lokalisation virusartiger Krankheitserreger zusammen. (Science [New York] [N. S.] **87**. 43—44. 14/1. 1938. George Washington Univ.) SCHNITZER.

James I. Farrell, Yale Lyman und **G. P. Youman**, *Die Grundlage der Sulfanilamidbehandlung der Gonorrhöe*. In Hundeverss. wird nachgewiesen, daß nach innerlicher Darreichung, aber auch nach intravenöser Injektion von Sulfanilamid wirksame Konz. des Heilmittels im Harn u. im Prostatasekret gefunden werden. Bei kleineren Dosen ist die Wrkg. weniger deutlich. (J. Amer. med. Ass. **110**. 1176—77. 9/4. 1938. Chicago, Univ.) SCHNITZER.

Homer F. Swift, Johannes K. Moen und George K. Hirst, *Die Wirkung des Sulfanilamids bei rheumatischem Fieber*. An Hand von Krankengeschichten wird gezeigt, daß die Anwendung von Sulfanilamid bei rheumat. Fieber gefährlich u. daher zu unterlassen ist. (J. Amer. med. Ass. **110**. 426—34. 5/2. 1938. New York, Hospital of the Rockefeller Inst. for Med. Res.) **ABDERHALDEN.**

E. K. Marshall, Kendall Emerson und W. C. Cutting, *Die renale Ausscheidung von Sulfanilamid*. Die Sulfanilamidausscheidung durch die Nieren beträgt beim Hunde 20—30% der Kreatininausfuhr, ist unabhängig vom Geh. im Plasma u. nimmt mit steigender Harnsekretion zu. (J. Pharmacol. exp. Therapeut. **61**. 191—95. 1937. Baltimore, The Johns Hopkins Univ., Dep. of Pharmacol. and exp. Therap.) **ZIFF.**

Franz Nettesheim, *Erfahrungen mit dem neuen Herzmittel Cardiopon*. Cardiopon wirkt infolge seiner Zus. (0,017 g Fol. digit. titr. pulv., 0,033 g Chinidin sulf., 0,07 g Jodtropon, 0,01 g Papaverin hydrochlor., 0,033 g Extr. valerian. sicc.) vagoton., herzmuskelstärkend u. herzfrequenzregulierend. Die Behandlung von 78 Kranken zeigt bei sklerot. Kreislaufstörungen gute Erfolge, Reizleitungsstörungen u. kompensierte Herzmuskelaaffektionen sprechen gut an. Nebenerscheinungen durch das enthaltene Chinidin lassen sich bei kleinen Dosen (täglich 1 Dragee) vermeiden. Ein verbessertes Präp., das statt Papaverin hydrochlor. eine Mol.-Verb. aus Papaverin u. Dipropylbarbitursäure enthält, zeigt stärkere sedative u. antispast. Wirkung. (Med. Klinik **34**. 226. 18/2. 1938. Köln-Riehl, Riehler Heimstätten.) **JUZA.**

K. van Dongen, *Die Wirkung des Hydrocupreins und des Hydrocupreidins auf die Fibrillation des Herzens*. Hydrocuprein (= Hydroapochinin) verändert die Fibrillation, die Nachwrg., die Überleitungszeit, die Refraktärperiode u. die heterotopen Rhythmen nicht, wie Verss. an enthirnten Kaninchen zeigten. Das stereoisomere Hydrocupreidin erhöht hingegen den Widerstand des Herzmuskels gegen die Fibrillation nach elektr. Reizung. Die Nachwrg. verschwindet stets ganz. Die Wrkg. des Hydrocupreidins ist von den extracardialen Nerven unabhängig. Die heterotopen Rhythmen werden bereits durch die wirksame Minimaldosis (0,5 mg/kg) vollständig unterdrückt. Durch diese Dosis werden Refraktärperiode u. Überleitungszeit nicht beeinflusst. Beide werden erst durch 5—6-mal größere Dosen verlängert. In einer Tabelle sind die Wirkungen des Chinins, Hydrochinins, Epichinins, Apochinins, des reinen Chinins, Hydrochinidins u. der beiden oben genannten Verb. auf die Fibrillation, Nachwrg., Refraktärperiode, Überleitungszeit u. heterotopen Rhythmen des Herzens zusammengestellt (vgl. auch C. **1937**. II. 2707). (Arch. int. Pharmacodynam. Thérap. **58**. 193—97. 28/2. 1938. Utrecht, Univ., Pharmacol. Inst.) **ABDERHALDEN.**

Fritz Rothschild und Lewis Roth, *Lipoidwirkungen am isolierten Froschherz und isolierten Dünndarm, Einfluß von Lipoiden auf Giftwirkungen am isolierten Organ*. Eine schemat. Zuteilung der Lipide zu vagomimet. oder sympathomimet. Stoffen läßt sich nicht durchführen. Das als vagotrop geltende Lecithin hat eher vagus-hemmende oder sympathikotrope Wirkungen, während sich Cholesterin überhaupt nicht in dem erwähnten Sinne einreihen läßt. (Arch. int. Pharmacodynam. Thérap. **57**. 1—34. 30/9. 1937. Basel, Univ., Pharmakol. Anstalt.) **ZIFF.**

P. C. Gupta, *Versuche mit Natrium-Jodacetat*. Na-Jodacetat vermehrt u. verlängert je nach der angewandten Dosis (1:100—1:10 000 Millionen) die Tätigkeit des Froschherzens oder bringt es zum Stillstand in Diastole. Es ruft ferner einen partiellen Herzblock hervor u. bewirkt Veränderungen im Herzmuskel, die unter Umständen zum systol. Herzstillstand führen. (Arch. int. Pharmacodynam. Thérap. **58**. 158—64. 28/2. 1938. Lucknow, Physiological Labor.) **ABDERHALDEN.**

Fernand Mercier, J. Delphaut und M. Paganelli, *Einfluß von Génistéral auf die Coffeinkrämpfe*. Génistéral (Äthylphenylbarbiturat des Sparteins) wirkt antagonist. gegenüber Coffeinkrämpfen des mit Chloralose narkotisierten Hundes. (C. R. Séances Soc. Biol. Filiales Associées **125**. 150—53. 1937. Marseille, Faculté de médecine et de pharmacie, Labor. de pharmacodynamie et matière médicale.) **ZIFF.**

Manfred Kiese, *Pharmakologische Untersuchung über Reflexan*. Reflexan (Leberextrakt ungeklärter Zus.) fördert in geeigneten Dosen die Tätigkeit des insuffizienten Froschherzens u. in geringerem Grade auch des insuffizienten Hundeherzens. Die Coronargefäße werden leicht erweitert, der Meerschweinchendarm erregt (Histamingeh.), Blutdruck u. Extremitätendurchblutung nicht beeinflusst. Auf die experimentelle Gangrän am Rattenschwanz u. Hahnenkamm ist Reflexan ohne Wirkung. (Klin. Wschr. **16**. 1681—82. 27/11. 1937. Berlin, Univ., Pharmakol. Inst.) **ZIFF.**

O. Scheurer, *Chinin-Calciumtherapie bei Lungentuberkulose*. Als unterstützende Maßnahme wendet Vf. Chinincalcium intravenös bei fieberhafter Lungentuberkulose an. Das Fieber sinkt unter der Behandlung, ohne daß sich wie nach Pyramidon Schweißausbrüche einstellen. Der Puls wird besser, die Auswurfmengen gehen zurück u. damit der quälende Hustenreiz. (Med. Klinik 34. 227. 18/2. 1938. München, II. Med. Klinik.) JUZA.

Wolfgang v. Schosserer, *Über die medikamentöse Beeinflussung der sogenannten chirurgischen Tuberkulose mit Rubrophen*. Es wird über die Ergebnisse der Behandlung der Tuberkulose mit Rubrophen, einem neuen Farbstoffpräp., berichtet. Rubrophen (Trimethoxy-dioxy-oxotritan) wird als intravenöse Injektion, in Tabletten- u. Salbenform angewandt. Orale Verabreichung bringt bei hypo- u. anaziden Kranken gastrointestinale Störungen, die bei gleichzeitiger Salzsäurepepsinzufuhr ausbleiben. Weichteiltuberkulose wird am besten beeinflußt, doch auch die exsudativen Formen der Bauchfelltuberkulose sprechen gut an; weniger werden die plast. Formen der Bauchfelltuberkulose u. die Adnextuberkulose beeinflußt. In jedem Fall aber wird die Behandlungsdauer bis zur Besserung bzw. Heilung durch die Anwendung von Rubrophen gekürzt. Das Allg.-Befinden wird wesentlich gebessert, das Körpergewicht steigt; im Blut findet sich ein Anstieg des Hb-Geh. u. der Erythrocytenzahl. Über den Wrkg.-Mechanismus ist noch nichts bekannt. (Med. Klinik 34. 228. 18/2. 1938. Stolzalpe, Steiermärk. Landes-Sonnenheilstätten.) JUZA.

David I. Macht, *Die Absorption von Drogen und Giften durch die Haut und Schleimhäute*. Gewisse flüchtige Öle u. reine chem. Verbb. werden sehr schnell von der intakten Haut verschied. Tiere absorbiert. Unter Benutzung flüchtiger Öle sowie ihrer Konstituenten als Vehikel gelingt es, auch Alkaloide u. a. Drogen durch die Haut in den Körper einzuführen. Nicotin wird von der Haut u. den Schleimhäuten leicht absorbiert. (J. Amer. med. Ass. 110. 409—13. 5/2. 1938. Baltimore.) ABDERHALDEN.

N. Renescu und Isabelle Potop, *Glutathionämie beim Hunde mit chronischer Cyanidvergiftung*. Tägliche subcutane Injektion von 1 mg KCN pro kg führt bei Hunden zu Abnahme des Glutathiongeh. im Blute. (C. R. Séances Soc. Biol. Filiales Associées 125. 201—04. 1937. Jassy, Faculté de médecine, Labor. de pharmacodynamie et Labor. de chimie de l'Institut d'hygiène.) ZIPF.

Edward A. Gall, *Benzolvergiftung mit bizarrer extramedullärer Hämatopoese*. Bericht über einen Fall von Benzolvergiftung unter dem klin. Bild einer aplast. Anämie. (Arch. Pathology 25. 315—26. März 1938. Boston, Massachusetts General Hospital, Dep. of Pathol. and Bacteriology.) ZIPF.

Alb. Staßens, *Benzol, Benzin und Arbeitsschutz*. II. (I. vgl. C. 1938. I. 1158.) Sammelbericht über Gewinnung von natürlichem u. synthet. Bzn., seine Unterm. u. Wertbestimmung. (Ind. chim. belge [2] 8. 489—501. Dez. 1937.) GRIMME.

H. N. Kemme, *Sehr ernste akute Nicotinvorgiftung durch Nicotindampf*. Beschreibung eines Falles nach Ausräucherung eines Nelkengewächshauses mit der Nicotinlampe. — Auffallend günstige Wrkg. einer Hypodermoclyse nach BLOMBERG. (Nederl. Tijdschr. Geneeskunde 82. 1718—19. 9/4. 1938. Rijswijk, Südholland.) GROSZFELD.

A. Clarenburg, *Colibacillen und Käsevergiftung*. In 35 von 60 gesunden Käsemustern wurden Colibacillen gefunden. 7 von 11 giftigen Käsemustern enthielten keine Colibacillen. Junger Käse enthält häufiger Colibacillen als alter. Aus der Anwesenheit von Colibacillen kann nicht auf den Zustand des Käse geschlossen werden. (Tijdschr. Diergeneeskunde 65. 164—67. 15/2. 1938. Utrecht, Rijks Instituut voor de Volksgezondheid.) ZIPF.

A. Lespagnol, *Über die mögliche Toxizität eines bei der Kautschukverarbeitung verwendeten Stoffes*. Die Prüfung eines in der Kautschukindustrie verwendeten, als ungiftig geltendes Butylidenderiv. des Anilins ergab die konstante Abgabe von Anilindämpfen. (Ann. Méd. légale Criminol. Police sci. 18. 301—05. April 1938. Lille, Inst. de Médecine Légale.) ZIPF.

Ernst Gillert, *Die Kampfstoferkrankungen. Erkennung, Verlauf u. Behandlung d. durch chemische Kampfstoffe verursachten Schäden*. Berlin, Wien: Urban & Schwarzenberg. 1938. (84 S.) 4^o. M. 3.80.

Handbuch der experimentellen Pharmakologie. Begr. v. A. Heffter. Erg.-Werk. Hrsg. v. **Wolfgang Heubner u. Josef Schüller**. Bd. 6. Berlin: J. Springer. 1938. 4^o. 6. Enth. Beitr. v. Otto Gessner, G. Barger. (V, 245 S.) M. 30.—.

F. Pharmazie. Desinfektion.

M. J. Schulte, *Die Bereitung von Mixturen mit Tinctura Myrrhae*. Entgegen SLIS u. RAVEN ist Zufügung von Gummi arabicum überflüssig. Prakt. Angaben für verschied. Mixturen. (Pharmac. Weekbl. **75**. 388—89. 9/4. 1938.) GROSZFELD.

Kenneth Bullock und **C. J. L. Elsdon**, *Die Aufbewahrung von frischen und eingedickten Infusen*. I. Extrakte von Orange, Enzian, Buccu, Senna, Senega, Qassia u. Colombo wurden auf ihre Keimzahl u. deren Veränderung beim Aufbewahren untersucht. Die Best. geschah durch Auszählung auf der Agarplatte. Um eine einwandfreie Haltbarkeit zu gewährleisten, empfehlen Vff., frische Extrakte durch Kochen oder Autoklavieren zu sterilisieren u. steril aufzubewahren, während bei eingedickten Extrakten der Zusatz von A. genügt (Nelke u. Senna 10% A., alle übrigen 15% A.). (Quart. J. Pharmac. Pharmacol. **10**. 413—38. Juli/Sept. 1937. Manchester, Victoria Univ., Dep. of Pharmacy.) PETSCH.

Charles Béguin, *Die neue Schweizer Pharmakopöe*. (J. Pharmac. Chim. [8] **26** (129). 497—508. 16/12. 1937.) PETSCH.

James S. Toal, *Die Zersetzung von Paraldehyd B. P. beim Aufbewahren*. Paraldehyd B.P. wurde auf D., Aldehyde, Peroxyde u. Säuregeh. geprüft. Der Geh. an Säuren u. Peroxyden stieg beim Lagern unter verschied. Bedingungen stets stark an. Eine Stabilität ließ sich nur durch Zusatz von Inhibitoren (Naphthol, Diphenylamin, Hydrochinon) erreichen. (Quart. J. Pharmac. Pharmacol. **10**. 439—44. Juli/Sept. 1937. LESCHER and WEBB, Ltd., Labor. Messrs. EVANS Sons.) PETSCH.

J. J. L. Zwikker, *Eine merkwürdige Inkompatibilität von Chininsalzen*. Eine Mischung von Luminal, Anästhesin, Chininsulfat, Coffeincitrat u. Zucker wird beim Aufbewahren gelb, nicht, wenn statt Coffeincitrat freies Coffein genommen wird. Ebenso gibt Anästhesin u. Chininsulfat zusammengerieben mit 1 Tropfen Salzsäure befeuchtet Gelbfärbung, die mit mehr HCl verschwindet u. durch Abdampfen mit NH₃ oder NH₄-Acetat wiedererhalten werden kann. Verss., die gefärbte Verb. zu isolieren, mißlingen. Doch scheint es sich um eine Rk. zwischen dem Chinolykrest u. der Aminogruppe im Anästhesin zu handeln. (Pharmac. weekbl. **75**. 333—38. 26/3. 1938. Leiden.) GD.

J. A. C. van Pinxteren, *Einspritzbares Leberextrakt*. Beschreibung eines Herst.-Ganges durch geeignete Ausfällung der Proteinstoffe mit Alkohol. Histaminbildg. wird dabei durch Vermeidung zu hoher Wärme (über 50°) vermieden. (Pharmac. Weekbl. **75**. 251—60. 5/3. 1938. Hillegersberg, LANSBERG & ZOON, N. V.) GROSZFELD.

R. Bozzola, *Über Jodeisenlebertran*. Eine vergleichende Nachprüfung der verschied. Vorschläge zur Herst. eines einwandfreien Jodeisenlebertrans ergab, daß das beste Prod. erhalten wird durch Herst. eines Ferrojodides in konz. Lösung. Dieses ist prakt. haltbar u. wird zur Abgabe auf die gewünschte Stärke mit Lebertran verdünnt. (Boll. chim. farmac. **76**. 682—87. 30/12. 1937.) GRIMME.

—, *Neue Heilmittel. Gallitophen Reinecke* (GEORG A. REINECKE, FABRIK PHARMAZEUTISCHER PRÄPARATE, Hannover): Fl. Zubereitung aus Nasturtium, Bursa pastor., Ophioscorodon ursinum, Hypericum, Senna, Equisetum, Taraxacum, Symptoplex Chelidon. eps., Mineralsalzen. Anwendung bei Gallen- u. Leberleiden. — *Mancitrop* (IFAH, INSTITUT FÜR ANGEWANDTE HYGIENE G. M. B. H., Hamburg): Gekörnte Mischung von mandelsaurem Calcium u. Ammoniumchlorid, Anwendung bei Coliinfektionen der Harnwege. — *Mistelan Reinecke* (GEORG A. REINECKE, FABRIK PHARM. PRÄPARATE, Hannover): Fl. Zubereitung aus Viscum alb., Avena sativa, Crataegus, Equisetum, Vinum tonic. eps., Anwendung bei Hypertonie, Arteriosclerose, Depressionen, Erschöpfung, klimakter. Beschwerden, Parodontose. — *Sestron* (CHEM. FABRIK PROMONTA G. M. B. H., Hamburg): Ampullen zu 1 cm = 0,04 g, Zäpfchen u. Tabletten zu je 0,08 g Bisphenylpropyläthylamin. Spasmolytikum. — *Silandin* (C. F. BOEHRINGER UND SÖHNE, G. M. B. H., Mannheim-Waldhof): Magnesiumhydrodsilicat, Anwendung bei Verstopfung, Ulcus, Magen- u. Darmintoxikationen. (Südttsch. Apotheker-Ztg. **78**. 181—82. 254—55. 2/4. 1938.) HOTZEL.

—, *Neue Arzneimittel, Spezialitäten und Vorschriften. Biber-Kamillen* (WECKERLE & BERINGER, BIBER-BONBONFABRIK, Stuttgart-Feuerbach): Hustenbonbons, die Kamillen, Malzextrakt u. Zucker enthalten. (Pharmac. Zentralhalle Deutschland **79**. 250—51. 21/4. 1938.) HOTZEL.

—, *Präparate und Drogen. Prontylin, Sulfamidyl, Sulfonamid-P, Deseptyl, Streptocid, Stramid, Colsulanyl, Septopliz, Lysococcine, Streptozone*: Handelsname für Tablettenpräpp., die p-Aminophenylsulfonsäureamid, meist 0,5 g, enthalten. — *Rodilone*

p,p'-Diacetylaminodiphenylsulfon. — *Antiformin*: 40% Liquor Kalii oder Natrii hypochlorosi u. 60% Liquor Kali caustici. Anwendung in mit Seifenlsg. 5% 1:10 verd. Form bei Hautparasiten des Hundes. — *Dn 18*: Enthält Antimondinatriumoxychinolinsulfonataminomethylenbisulfid, Anwendung bei chron. Trypanosomenkrankheiten. — *Mapharside*: m-Amino-p-oxyphenylarsinoxyd + $\frac{1}{2}$ Alkohol. Antisymphilitikum. — *Acetarson*: Acetyloxyaminophenylarsinsäure. — *Aldarson*: Natriummethylensulfon-oxyaminophenylarsinat. Anwendung in Mischung mit Bolus zur Behandlung der Trichomonas-Vaginitis. — *Atrocal*: Enthält neben Calciumsalzen Atropin u. dient zur Behandlung von Schnupfen, bes. von vasomotor. Schnupfen. — *Seconal*: propylmethylcarbonylallylbarbitursäures Natrium, Beruhigungs- u. Schlafmittel, Kurznarkotikum in der Chirurgie u. Geburtshilfe. — *Calsuben*: Elixir u. Kapseln mit 0,3 g Calcium benzylosuccinicum, Anwendung bei Reiz- u. Keuchhusten. — *Paresolyt*: Calciumchlorid-Magnesiumsulfatlsg., Anwendung intravenös bei Hufrehe der Pferde. — *Paludex*: Kupferoxychinolinsulfonatnatrium. Anwendung in Dosen von 1,5—2 g per os bei Malaria. — *Mecholyl*: Acetyl- β -methylcholin. Anwendung durch Iontophorese einer 0,2%ig. Lsg. bei einer Stromstärke von 20—30 Milliamp. bei Arthritis, peripheren Durchblutungsstörungen, chron. varikösen Beingeschwüren. Ferner empfohlen bei Haarverlust u. Alopecia areata intracutan 2-mal wöchentlich $\frac{1}{20}$ ccm einer Lsg. von von 4 mg in 1 ccm Wasser. — *Triazol-Ingelheim*: 3-Äthyl-4-cyclohexyl-1,2,4-triazol. Injizierbares Kreislauf- u. Atmungsmittel in Dosen von 0,05—0,075 g, Weckmittel bei schweren Schlafzuständen in Dosen von 0,1—0,15 g. — *Pardinson*: Tabletten u. 1%ig. Lsg. von 3-Fluortyrosin, Anwendung bei Hyperthyreosen, Basedow. — *Oleochrysin*: Aurothiopropansulfonsäures Calcium, Anwendung in öliger Suspension intramuskulär in steigenden Dosen von 0,1—0,3 g jeden 5. Tag bei Lungentuberkulose, chron. Rheumatismus, Lupus, Psoriasis. — *Aurocein*: 5%ig. Lsg. von Sulfhydrylgoldnaphthyltrisulfocarbonsäure, Anwendung intramuskulär bei Arthritis. — *Solganal-Bismosalvan*: Kombination von *Solganal B oleosum* mit Chinin-Wismutjodid, Anwendung bei Lungentuberkulose. — *Choleselectan*: Röntgenkontrastmittel zur Darst. der Gallenblase, besteht aus 2-(3',5'-Dijod-2'-oxäthyl-4'-oxyphenyl)-6-jodehinolin-4-carbonsäure. — *Ketal*: Enthält in 0,5 ccm 0,412 g Campher, 0,073 g Thymol u. 0,015 g Anästhesin, injizierbar. In Kombination mit Chinin als *Ketachin*, mit Chinin u. äther. Ölen als *Spiroketal*, mit Guajacol u. Chinin als *Guajaketal* im Handel. Anwendung bei Entzündungen der Atemwege. — *Chinocamphol*: Enthält Natriumcamphosulfonat u. Chinin u. dient zur Behandlung der Pneumonie. — *Cardalon*: 15%ig. Lsg. von Natriumcamphosulfonat. — *Oleum percomorphum*: Mischung von Lebertran mit Leberölen verschied. Fische, enthält im g 60000 Einheiten Vitamin A u. 8500 Einheiten Vitamin D. — *Anol*: p-Oxypropenylbenzol. Besitzt östrogene Wrkg., die jedoch anscheinend nicht dem Stoff selbst, sondern einer ihm begleitenden Verunreinigung zukommt. — *Larodon*: 1-Phenyl-2,3-dimethylisopropylpyrazolon, Anwendung in Dosen von 0,325—0,65 g als Analgetikum u. Antipyretikum. — *Mercurin*: Gemisch von 20% Trimethyleyclopentandicarbonsäure- β -methoxy- γ -hydroxymercuripropylamid u. 80% dessen Natriumsalzes. Anwendung in Form von Suppositorien als Diuretikum. — *Fertilan*: Kapseln mit Vitamin E gegen habituellen Abort. — *Sobisminol* = *Natrium bismutatatum solubile*: Enthält 3% Natriumbismutat, 8% Triisopropanolamin, 50% Propylynglykol u. 40% W., intramuskulär u. peroral bei Syphilis. (Merck's Jber. 51. 89 bis 315. Jan. 1938.)

HOTZEL.

R. Maxwell Savage, *Über das Eindringen der Hitze in gerollte Verbandstoffe (bei der Sterilisation) in Trommeln*. In den in Trommeln verpackten Verbandstoffen wurde im Innern der Rollen mit Thermoelement die Temp.-Kurve während der Sterilisation in Autoklaven aufgenommen. Dabei war die maximale Temp. in der geschlossenen Trommel 10° niedriger (100°) als in der geöffneten. (Quart. J. Pharmac. Pharmacol. 10. 445—50. Juli/Sept. 1937. S. MAW, Son & Sons, Ltd., Labor.) PETSCH.

R. Maxwell Savage, *Versuche über die sterilisierende Wirkung von Mischungen von Luft und Dampf und von überhitztem Dampf*. In Mischungen von Luft u. W.-Dampf bleibt die sterilisierende Wrkg. erhalten. Im Bereich des überhitzten Dampfes lassen sich 2 sehr verschied. wirksame Bezirke abgrenzen. (Kurve u. Einzelheiten s. Original.) (Quart. J. Pharmac. Pharmacol. 10. 451—62. Juli/Sept. 1937. S. MAW, Son & Sons, Ltd., Labor.) PETSCH.

C. G. Lyons und F. N. Appleyard, *Die Bestimmung von officinellen Eisenpräparaten mittels Cerisulfat*. II. *Die Untersuchung von Eisencarbonatpillen*. (I. vgl. C. 1937. I. 4533.) Fe-Carbonatpillen wurden nach der l. c. angegebenen Meth. untersucht. Als

Indicator wurde Phenylanthranilsäure verwandt. Die Resultate stimmten mit den bei Verwendung von Fe-o-Phenanthrolin erhaltenen überein. (Quart. J. Pharmac. Pharmacol. 10. 343—47. Juli/Sept. 1937. Bradford, Technical Coll.) PETSCH.

C. G. Lyons und F. N. Appleyard, *Die Bestimmung von officinellen Eisenpräparaten mittels Cerisulfat*. III. *Die Untersuchung von citronensäurehaltigem Eisen(II)-chlorid*. (II. vgl. vorst. Ref.) Bei der Titration von citronensäurehaltigen Lsgg. von FeCl_2 mit $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ erhält man zu hohe Werte. Die Titration mit Cerisulfat u. Fe-o-Phenanthrolin oder Phenylanthranilsäure als Indicator gibt richtige Werte. (Quart. J. Pharmac. Pharmacol. 10. 348—50. Juli/Sept. 1937. Bradford, Technical Coll.) PETSCH.

G. J. W. Ferrey, *Über die Bestimmung von Ferroeisen in pharmazeutischen Zubereitungen*. Die Best. von Ferrosalz mit K-Bichromat ergab bei Anwesenheit von Citronensäure oder von Glycerin falsche Werte (zu hoch). Titration mit Cerisulfat in Ggw. von H_3PO_4 unter Verwendung von Diphenylamin oder Xylencyanol FF als Indicator lieferte richtige Werte. Phenol wird durch Cerisulfat oxydiert u. stört daher die Titration. (Quart. J. Pharmac. Pharmacol. 10. 351—56. Juli/Sept. 1937. JAMES WOLLEY Sons & Co., Ltd., Analyt. Labor.) PETSCH.

B. Drevon, *Zur Reaktion des Morphins mit Vanillinsalzsäure. Unterschiedliche Wirkung einiger aromatischer Aldehyde auf Morphin und Pseudomorphin*. Beim Erwärmen mit Vanillinsalzsäure liefert Morphin (I) eine violettrote Färbung, Pseudomorphin (II) eine intensiv grüne. Ähnliche intensive Farbrkk. geben I u. II beim Erwärmen mit Salzsäure u. Benzaldehyd, o-Nitrobenzaldehyd, Salicylaldehyd, Anisaldehyd, Protocatechualdehyd, Zimtaldehyd u. Piperonal. (J. Pharmac. Chim. [8] 26 (129). 292—98. 16/10. 1937. Ecole du Serv. de Santé militaire, Labor. de Chim.) PETSCH.

D. C. Garratt, *Bemerkungen zur colorimetrischen Bestimmung des Morphins*. Die colorimetr. Best. kleiner Morphinmengen in galen. Zubereitungen (als Nitrosomorphin) wird durch die Verschiedenheit der Farbe gegenüber reinem Morphin erschwert. Vf. gibt deshalb zur Vgl.-Lsg. das Filtrat von einem Auszug der gleichen Quantität des Präp. mit Kalkwasser u. erzielt so eine Kompensation der Eigenfarbe des Präparates. (Quart. J. Pharmac. Pharmacol. 10. 466—70. Juli/Sept. 1937. London County Council, Chem. Labor.) PETSCH.

Ernö Percs, *Beitrag zum Nachweis von Alkaloiden des Mutterkorns*. Es wird eine Identitätsprobe zum Nachw. der Alkaloide empfohlen, welche auch zur annähernden Wertbest. verwendet werden kann. Die Probe ermöglicht nicht nur den Nachw. der äther., sondern auch den der wasserlösl. Alkaloide des Mutterkorns. Ausführung: 3 g feingepulverte Droge mit 20 ccm 5%_{ig}. wss. Bleiacetatlg. digerieren, nach 1 Stde. filtrieren, zweimal mit je 5 ccm W. nachwaschen, Filtrat mit Ä. dreimal ausschütteln, äther. Lsg. nach 1/2 std. Stehen dekantieren, in einer kleinen Porzellanschale auf dem W.-Bad sorgfältig eindampfen, Rückstand in konz. Essigsäure unter Zusatz von 2 Tropfen 1%_{ig}. FeCl_3 -Lsg. lösen u. die Lsg. über konz. H_2SO_4 schichten. Wenn der Geh. der wirkungsfähigen Alkaloidmenge der Droge 0,02%_{ig} überschreitet, entsteht zwischen den zwei Fil. ein blavioletter Ring. (Magyar Gyógyszerésztudományi Társaság Értesítője [Ber. ung. pharmaz. Ges.] 14. 81—83. 15/3. 1938. Budapest, Städt. Spitäler, Labor. d. Arzneimittelmagazins. [Orig.: ung.; Ausz.: dtsh.]) SAILER.

F. E. Rymill und C. A. MacDonald, *Bemerkung zur Bestimmung der Alkaloide von Ephedra*. Es wird eine modifizierte Meth. für die Best. beschrieben. Der Unterschied gegenüber der des B. P. 1934 besteht in der Verwendung von Chlf. zum Ausschütteln an Stelle von Äther. (Quart. J. Pharmac. Pharmacol. 10. 463—65. Juli/Sept. 1937. Runcorn, EVANS Biological Inst.) PETSCH.

H. J. van Giffen, *Die Untersuchung von Suppositorien gegen Hämorrhoiden und Analsuppositorien*. Beschreibung eines Arbeitsganges. Einige Originalpräpp. des Handels trugen irreführende Angaben über Zus., die auch stark zu wechseln scheint. (Pharmac. Weekbl. 75. 354—65. 2/4. 1938.) GROSZFELD.

* Schering-Kahlbaum, A.-G., Deutschland, *Hydrierungsprodukte des Follikelhormons*, weitere Ausbdg. des Verf. gemäß F. P. 771 709, durch Hydrieren von Homologen des Follikelhormons (*Equilin*, *Hippulin* u. *Equilenin*) in alkal. Lsg. mit Metallen oder solchen Metallverb., die H_2 zu entwickeln vermögen. Man behandelt z. B. 100 (mg) *Equilenin* in 5%_{ig}. NH_3 -Lsg., der 5%_{ig}. NH_4Cl zugegeben sind, mit fein pulverisiertem Mg so lange, bis die Lsg. die charakterist. Ketonrk. nicht mehr gibt. Hierauf isoliert man das *Dihydroequilenin* durch Ansäuern. (F. P. 48 262 vom 17/3. 1937, ausg. 27/12. 1937. Zus. zu F. P. 771 709; C. 1935. I. 2216.) JÜRGENS.

* **N. V. Philips' Gloeilampenfabrieken**, Eindhoven, Holland, *Herstellung eines Präparates mit latentem oder aktuellem Vitamin-D-Effekt*, dad. gek., daß man aus Enteneiern die unversehbaren Bestandteile abscheidet, hieraus durch Konzentrierung ein Provitamin-D-Präparat herstellt u. die hierbei abgeschiedenen Sterine, vorzugsweise das konz. Provitamin-D-Präp., gegebenenfalls mit ultraviolettem Licht bestrahlt, wodurch ein bes. bei Küken antirachit. wirkendes Präp. erhalten wird. — Man verwendet z. B. chines. Enteneier. — Hierzu vgl. E. P. 477283; C. 1938. I. 2217. (Schwed. P. 91 698 vom 9/5. 1936, ausg. 10/3. 1938.) DREWS.

G. Analyse. Laboratorium.

F. W. van Straten und **W. F. Ehret**, *Die Entfernung statischer Ladungen von Glasgeräten unter Benutzung eines Hochfrequenzladlers*. Es wird eine allg. anwendbare Meth. für die Entfernung von elektrost. Ladungen von Glasgeräten vor dem Wägen angegeben. Sie besteht darin, daß der zu entladende Gegenstand in ein Hochfrequenzfeld gehalten wird. Durch Anpassung der Größe u. Form der Spule an den Gegenstand läßt sich die Entladung sehr wirksam gestalten. Die üblichen in der Makro- u. Mikroanalyse gebrauchten Glasgeräte werden in weniger als einer Min. entladen. (Ind. Engng. Chem., Analyt. Edit. 9. 443—45. 15/9. 1937. New York, New York Univ., Washington Square College.) WOECKEL.

Neil E. Rigler, *Eine Bürettenfüllvorrichtung für tragbare Reagenzenvorratsbehälter*. Die beschriebene Vorr. hat den Vorzug, die Füllung von Büretten aus Vorratsbehältern jeder Größe fast unabhängig von der Höhe des Fl.-Spiegels durch einen einzigen Druck auf einen Gummiball zu erlauben. Dies ist dadurch möglich, daß aus dem großen Fl.-Vol. eine kleine, zur Füllung der Bürette ausreichende Fl.-Menge durch ein das Steigrohr umgebendes, unten erweitertes u. durch ein Ventil verschlossenes Rohr abgetrennt wird. (Ind. Engng. Chem., Analyt. Edit. 9. 436. 15/9. 1937. Austin, Texas, U. S. Dept. of Agriculture, Bureau of Plant Industry.) WOECKEL.

Franz Fuhrmann, *Einrichtung zur Trocknung kleiner Substanzmengen*. Die beschriebene Vorr., die das bequeme u. störungsfreie Trocknen kleinster Substanzmengen in Schälchen oder Röhrchen ermöglichen soll, besteht aus einer schweren Stativplatte mit 3 Fe-Stäben, an denen ein „Trockenblock“ nach PREGL, ein „Hohlblock“ u. ein „Röhrchenblock“ verschiebbar angeordnet sind. Die Temp. der Blöcke, von denen jeder durch einen in der Grundplatte verstellbar angebrachten Mikrobrenner geheizt wird, werden durch bis zur Mitte der Blöcke reichende Stabthermometer gemessen. Sie lassen sich innerhalb weniger Grade konstant halten. (Mikrochemie 23. 167—73. 1937. Graz, Techn. Hochsch., Biochem.-Technolog. Inst.) WOECKEL.

G. Gorbach und **M. Kostič**, *Zur Verwendbarkeit des Emichschen Filtrierstäbchens für das „Zehntelmilligramm“- und „ γ “-Verfahren*. Vff. besprechen die Voraussetzungen, unter denen mit den zur Zeit verfügbaren Hilfsmitteln gravimetr. Analysen mit Ausgangsmengen von wenigen Zehntelmilligrammen u. darunter, die für die Klärung von Problemen biochem. Art wichtig sind, erfolgreich durchgeführt werden können. Die Empfindlichkeit der an sich für das Milligrammverf. geeigneten NERNST-DONAU-Waage läßt sich, wie die Verss. der Vff. zeigten, bei Einhaltung prakt. leicht durchführbarer Wägebbedingungen bis zu einer Wägenauigkeit von $\pm 0,2\gamma$ steigern, so daß die Waage mindestens für das Zehntelmilligrammverf. brauchbar wird. Das γ -Verf. bleibt zunächst auf Unterss. beschränkt, bei denen die Wägeform ein Vielfaches der zu bestimmenden Substanz beträgt. Das Gewicht des Filtrierstäbchens u. Mikrobeckers nach EMICH muß durch Verkleinerung der Geräte der geringeren Tragfähigkeit der NERNST-DONAU-Waage angepaßt werden. Die Brauchbarkeit der Methodik wird bei Ausgangsmengen von 0,1 mg u. weniger an Hand von Ergosterinbestimmungen nach WINDAUS u. von P-Bestimmungen nach LIEB u. nach EMDEN bewiesen. Für einen P-Geh. von 1—5 γ eignet sich die Meth. von EMDEN mit Strychninmolybdat u. anschließend bis 50 γ die Ammonmolybdatmeth. nach LIEB. Das Optimalgebiet der Sterinbest. liegt zwischen 30 u. 100 γ . (Mikrochemie 23. 176—90. 1937. Graz, Techn. Hochsch., Biochem. Inst.) WOECKEL.

J. W. Beams, **F. W. Linke** und **C. Skarstrom**, *Eine röhrenförmige Vakuumzentrifuge*. Es wird eine Vakuumzentrifuge beschrieben, mit der Gasgemische im Dauerbetrieb getrennt werden können. (Science [New York] [N. S.] 86. 293—94. 1937. Virginia, Univ., Rouss Physical Labor.) GOTTFRIED.

J. W. Beams und **L. B. Snoddy**, *Die Trennung von Gemischen durch Zentrifugieren*. Mittels der im vorst. Ref. angegebenen Vakuumzentrifuge konnten Gemische von Methylalkohol u. CCl_4 im Gaszustand befriedigend getrennt werden (vgl. auch C. 1938. I. 2). (J. chem. Physics 5. 993—94. Dez. 1937. GOTTFRIED.

H. Pfeiffer, *Weitere polarisationsmikroskopische Untersuchungen mit reflektiertem Licht*. Vf. bespricht die Verwendung von polarisiertem Auflicht bei mkr. biol. Untersuchungen. Polarisiertes Auflicht wird bes. verwendet zur Vermeidung des diffusen Schleiens, der durch die Reflexion an freien Linsenoberflächen entsteht, sowie zur Darst. der anisotrop. u. Bireflexionseffekte. (Bl. Unters.- u. Forsch.-Instr. 12. 1—5. Febr. 1938. Bremen.) SCHRECK.

L. V. Foster, *Eine Studie über die vertikale Beleuchtung mit polarisiertem Licht*. Zwei Glasprismen vom Brechungsexponenten $n_D = 1,6585$ sind an ihrer Basis durch eine dünne Schicht Kalkspat verbunden. Das eingestrahlte inhomogene Licht wird an der Grenze zwischen Glas u. Kalkspat polarisiert. Der ordentliche Strahl tritt durch, während im reflektierten außerordentlichen beobachtet wird. Es kann mit dieser Anordnung die volle Öffnung des Objektivs ausgenutzt werden. (J. opt. Soc. America 28. 127—29. April 1938. Rochester, New York, Bausch u. Lomb Optical Company.) LINKE.

J. Ch. Gelgren und **T. M. Menschikowa**, *Die Messung der Wasserstoffionenkonzentration mit der Glaselektrode und mit Hilfe des Lampenvoltmeters*. Prakt. Zusammenstellung des auf diesem Gebiet bekannten Materials. (Betriebs-Lab. [russ: Sawodskaja Laboratorija] 6. 109—10. Jan. 1937. Leningrad, Staatl. Inst. d. angew. Chem. Lab. d. Elektrochemie.) V. KUTEPOW.

Angus E. Cameron, *Eine empfindliche Glaselektrode von widerstandsfähiger Form*. Vf. beschreibt die Herst. einer Glaselektrode von großer mechan. Widerstandsfähigkeit. Sie hat nicht die übliche leicht zerbrechliche Kugelform. Ihr elektr. Widerstand läßt sich in den Grenzen von 1—10 Megohm halten. (Ind. Engng. Chem., Analyt. Edit. 9. 436. 15/9. 1937. Rochester, N. Y., Eastman Kodak Comp.) WOECKEL.

Einar Biilmann und **Jannik Bjerrum**, *Reproduzierbarkeit und Stabilität der Chinhydronelektrode in Phosphatpuffern*. Die Chinhydronelektrode gibt in Phosphatpuffern, im Bereich $pH = 5,91—6,81$, während wenigstens 90 Stdn. auf 0,25 mV stimmende, stabile u. reproduzierbare Werte. (C. R. Trav. Lab. Carlsberg Ser. chim. 22. 73—74. 1938. Kopenhagen, Univ., Chem. Labor.) NORD.

Arao Itano, *Neue, tragbare Mikrochinhydronelektrode*. Wiederholung früherer Mitt. aus den „Berichten des Ohara Instituts“ (1936). (C. R. Trav. Lab. Carlsberg Ser. chim. 22. 235—38. 1938.) NORD.

H. H. Müller-Neuglück, *Die Bestimmung von Kohlenoxyd und Sauerstoff in technischen Gasen*. Die eingehend beschriebenen Verss. führten zu folgenden Ergebnissen: 1. Die Oxydation des CO durch J_2O_5 -Oleumsuspension wird durch die Säurekonz., die Kornfeinheit des J_2O_5 u. die Rk.-Oberfläche beeinflusst. — 2. Eine Oxydation von H_2 findet in der CO-Pipette auch bei ungünstigen CO : H_2 -Verhältnissen nicht statt. Selbst bei reinem H_2 ergibt sich nur eine innerhalb der Fehlergrenzen liegende Vol.-Verminderung. — 3. CH_4 wird nicht angegriffen; Äthan nur, wenn mehr als 2% davon neben 20% CO im Gas vorhanden sind; Propan wird stark, Butan fast vollständig oxydiert. Daher versagt das Verf. bei Schwelgasuntersuchungen. (Bei der colorimet. CO-Prüfung mit J_2O_5 ist auf Abwesenheit von Paraffin-KW-stoffen zu achten.) — 4. Die Best. der schwereren KW-stoffe darf bei Schwelgasanalysen nur mit 1%ig. Br-W. erfolgen. — 5. Zur O_2 -Best. in techn. Gasen hat sich die Verwendung von konz. Oxyhydrochinonlsg. nicht bewährt. Am besten geeignet sind nach Vgl.-Verss. konz. Pyrogallollsg. mit einer Optimalkonz. von Pyrogallol: Alkali = 1 : 1,5. Durch Vergrößerung der Oberfläche mit Hilfe von Fe-Drahtnetzen ändert sich das Aufnahmevermögen der 3 Absorptionsmittel Oxyhydrochinon, O_2 -Multirapid u. Pyrogallol nicht, jedoch geht die Rk.-Fähigkeit erheblich zurück. — 6. Die Bldg. von CO bei der Umsetzung mit O_2 -reicheren Gasgemischen setzt bei gebrauchten Pyrogallollsgg. früher ein u. ist wesentlich stärker als bei frischen Lösungen. Oxyhydrochinon u. O_2 -Multirapid spalten kein CO ab. (Wärme 61. 280—85. 9/4. 1938. Essen, Verein zur Überwachung der Kraftwirtschaft der Ruhrzechen.) ECKSTEIN.

Kohn-Abrest, *Neuer Apparat zum Nachweis und zur Bestimmung von Kohlenoxyd an Ort und Stelle nach dem „Blut“verfahren*. (Vgl. C. 1938. I. 379.) Berichtigen zu der früher angegebenen Figur. (Ann. Falsificat. Fraudes 30. 492. Nov./Dez. 1937.) GD.

a) Elemente und anorganische Verbindungen.

S. Shinkai, *Eine neue Methode der chemischen Analyse*. I. Verf. zur Berechnung des gesuchten Gewichts eines quantitativen Nd. aus Vol. u. D. der Probe- u. der Reagenslg. u. des Filtrats. Einzelheiten im Original. (J. Soc. chem. Ind., Japan [Suppl.] 40. 348B. Okt. 1937. Tokyo, Electric Co. [Nach engl. Ausz. ref.]) ECKSTEIN.

S. Shinkai und T. Nagata, *Eine neue Methode der chemischen Analyse*. II. Bestimmung der Anionen. (I. vgl. vorst. Ref.) Vff. bringen als Beispiele der Anwendungsmöglichkeit obigen Verf. die Best. von Cl' als AgCl, von Br' als AgBr u. von SO₄' als BaSO₄. (J. Soc. chem. Ind., Japan [Suppl.] 40. 349B. Okt. 1937. Tokyo, Electric Co. [Nach engl. Ausz. ref.]) ECKSTEIN.

L. Rosenthaler, *Kleine mikrochemische Beiträge*. XV. (XIV. vgl. C. 1937. II. 1623.) 1. Krystallfällungen einfacher u. komplexer Azide. Bei Zusatz von festem NaN₃ auf dem Objektträger zu den Lsgg. folgender Ionen entstehen mikroanalyt. verwertbare Krystallfällungen. Ag': Der amorphe Nd. wird beim Erhitzen krystallin (Stäbchen), seine Lsg. in NH₄OH hinterläßt beim Verdunsten hauptsächlich Kreuze. Erfassungsgrenze etwa 2,5 γ Ag. Hg': In einigermaßen konz. Lsgg. Spieße, in der Verdünnung 1:2500 keine Fällung mehr. Pb'': Blättchen u. Stäbe noch in einer Pb(NO₃)₂-Lsg. 1:50000, wenn der beim Verdunsten entstehende Rückstand in verd. HNO₃ gelöst u. dann NaN₃ hinzugefügt wird. Erfassungsgrenze etwa 0,5 γ Pb. Tl': In der Lsg. 1:1000 des Tl₂SO₄ Spieße u. würfelförmige Krystalle. Einige Schwermetallsalze, NaN₃ u. organ. Basen geben krystallin. Fällungen, z. B. Cu' oder Zn'' oder Cd'' + Chinolinhydrochlorid + Azid. 2. Beschleunigung der Anilinoxidation mit KClO₃ u. HNO₃ durch Fe''': 1 ccm einer Lsg. von 1 Tropfen Anilin in 5 ccm verd. HNO₃ wird mit 1 ccm 1⁰/₁₀ig. KClO₃ u. 1 ccm Ferrisalzlsg. 5 Min. im W.-Bad erwärmt. Die Fl. färbt sich lila. Die Rk. tritt noch mit 1 ccm Fe₂(SO₄)₃ 1:100000 ein. Erfassungsgrenze also 3—4 γ Fe'''. Das Anilin kann auch durch Sulfanilsäure oder p-Toluidin ersetzt werden. 3. Nachw. von Sb: Durch Einw. von Zn u. HCl auf Sb-Salze entwickelter SbH₃ fällt aus 1 Tropfen einer aus 1 Teil 0,1⁰/₁₀ig. Rhodaminlsg. u. 9 Teilen 1⁰/₁₀ig. Hg-Chloridlsg. bestehenden Lsg. einen roten krystallin. Nd. von Sternen u. Kreuzen. Erfassungsgrenze: ca. 1 γ Sb. 4. Nachw. von Borsäure: Noch 0,2 ccm einer Borsäurelsg. 1:100000 geben mit 1 ccm einer Lsg. (1:1000) von Chinizarinsulfosäure in konz. H₂SO₄ eine rote Fluorescenz. Erfassungsgrenze ca. 0,2 γ Borsäure. 5. Farbenrkk. des V: Eine Lsg. von NH₄-Vanadat gibt mit 1,2,5-Toluylendiamin (Hydrochlorid) eine grüne, in lila übergehende, mit p-Phenylendiamin eine grüne, wieder verschwindende, mit o-Phenylendiamin eine orange u. mit Brenzcatechin eine blaue Färbung. Am empfindlichsten ist die Rk. mit Brenzcatechin, die noch 0,4 γ V nachzuweisen gestattet. 6. Nachw. von CH₃COOH: Das vom Vf. für den Nachw. der CH₃COOH durch Überführung der Säure über das Ca-Acetat in Aceton angegebene Verf. wird streng spezifiz., wenn man die Acetondämpfe auf die Lsg. eines der bekannten Kondensationsreagenzien, z. B. p-Nitrophenylhydrazin, einwirken läßt u. den Mikro-F. der entstandenen Krystalle bestimmt. (Mikrochemie 23. 194—97. 1937. Bern.) WOECKEL.

Walter A. Hynes und Leo K. Yanowski, *Studien über die Anwendung von Salzen mit komplexen Kationen für die mikroskopische Erkennung von Anionen*. I. Hexammincobaltchlorid (Luteokobaltamminchlorid). Das schon früher von Vff. für die Best. von [Fe(CN)₆]'''' (C. 1937. I. 1741) u. für die qualitative mkr. Unterscheidung von CrO₄' u. Cr₂O₇''' (C. 1937. I. 2828) benutzte Reagens [Co(NH₃)₆]Cl₂ wird auf seine Eignung für die Identifizierung der verschiedensten Anionen geprüft. Diese wurden meist in 1⁰/₁₀ig. Lsg. in Form ihrer Alkalisalze verwendet, während als Reagenslg. eine 0,15-mol. wss. Lsg. (28 mg/ccm) des Komplexsalzes benutzt wurde. Die beim Zusammenbringen von je einem Tropfen der beiden Lsgg. auf einem Objektträger unter Umständen auftretende Krystallbildg. wurde beobachtet. Dabei gaben folgende Anionen charakterist. krystalline Prodd.: HF₂', HSO₄', HSO₃', CrO₄', [Co(NO₂)₆]''', Cr₂O₇'', S₂O₈'', [Fe(CN)₆]''', [Fe(CN)₆]''', SiF₆'', JO₃', J', VO₃', [Fe(CN)₅NO]''', VO₄'', MnO₄', S₂O₈'', Phosphormolybdat, Phosphorwolframat, P₂O₇'', SO₄'', Sulfosalicylat, Tartrat, TeO₃' u. S₂O₃''. Bes. leicht lassen sich auf diese Weise HSO₃', CrO₄'', Cr₂O₇'', S₂O₈'', [Fe(CN)₆]''', [Fe(CN)₆]''', JO₃', MnO₄', SO₄'', Sulfosalicylat u. S₂O₃'' qualitativ nachweisen. Das in der zu prüfenden Substanz anwesende Kation übt keinen Einfl. auf die Krystallform des Rk.-Prod. aus, ebensowenig die Ggw. verschied. Anionen. (Mikrochemie 23. 1—8. 1937. New York, Fordham Univ., Analyt. Labor.) WOECKEL.

Leo K. Yanowski und Walter A. Hynes, *Studien über die Anwendung von Salzen mit komplexen Kationen für die mikroskopische Erkennung von Anionen*. II. 1,6-Dinitrotetrammincobaltchlorid (Croceokobaltchlorid). (I. vgl. vorst. Ref.) Vf. prüft die Eignung von 1,6-Dinitrotetrammincobaltchlorid, $[\text{Co}(\text{NO}_2)_2(\text{NH}_3)_4]\text{Cl}$, für die Identifizierung von Anionen. Das Reagens wurde in gesätt. wss. Lsg. (ca. 0,1-mol.) angewendet. Die Vers.-Technik u. die untersuchten Substanzen waren die gleichen, wie in der vorhergehenden Arbeit. $[\text{Co}(\text{NO}_2)_2(\text{NH}_3)_4]\text{Cl}$ ist bei weitem nicht so reaktionsfähig wie $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_3$. Nur folgende Anionen lieferten charakterist. kristalline Rk.-Prodd.: HF_2' , CrO_4'' , $\text{Cr}_2\text{O}_7''$, $\text{C}_2\text{O}_4'''$, VO_4''' u. SO_3'' . Nur für die Identifizierung der ersten 4 Ionen ist das Croceosalz zu empfehlen. (Mikrochemie 23. 143—46. 1937. New York, Fordham Univ., Analyt. Labor.)

WOCKEL.

L. M. Kuhlberg, *Nachweis von MnO_4^- , $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$, $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ und $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}$ -Spuren*. Vf. arbeitet neue Methoden zum Nachw. von Spuren Persulfat, Bichromat, Ferricyanid u. Permanganat in Ggw. eines großen Überschusses eines jeden dieser Stoffe aus. Diese Methoden beruhen auf einer Kombination der Fällungs- u. der einzelnen Verbb. mit ihren oxydativen u. reduzierenden Eigenschaften. (Chem. J. Ser. B. J. angew. Chem. [russ.: Chimitscheski Shurnal. Sser. B. Shurnal prikladnoi Chimii] 10. 1130 bis 1134. Juni 1937. Kiew, Nahrungsmittelinst., klin.-experiment. Abt., Chem. Labor.)

V. KUTEPOV.

Alice Lacourt, *Die maßanalytische Mikrobestimmung des Sauerstoffes nach ter Meulen*. Das Verf. beruht auf der Einw. von durch O_2 -Hydrierung gebildetem H_2O auf ein Säurechlorid: $2 \text{RCOCl} + \text{H}_2\text{O} = \text{R}(\text{CO})_2 + 2 \text{HCl}$ u. Titration der entstandenen HCl unter Luftabschluß mit 0,05-n. Na_2CO_3 - oder $\text{Ba}(\text{OH})_2$ -Lsg. in Ggw. von Phenolphthalein. Bei der Titration kann auch der Alkaliüberschuß mit Säure zurücktitriert werden. Vf. wählte als Reagens das *Cinnamoylchlorid* (VAN NIEUWENBURG). Kp. 130°/12 mm; F. 35—36°; als Katalysator dient mit Th behandeltes Ni. Blindvers. ist unter Berücksichtigung der Rk.- u. Titrierdauer unbedingt erforderlich. Die Analysendauer beträgt 6—7 Min./mg Substanz. Weitere Einzelheiten im Original. (C. R. hebd. Séances Acad. Sci. 205. 280—82. 26/7. 1937.)

ECKSTEIN.

Otto Schales, *Empfindliche Methoden zum Nachweis von Wasserstoffperoxyd und seiner Entstehung bei einigen Dehydrierungsvorgängen*. Als empfindlicher H_2O_2 -Nachw. wird die Rk. mit Phthalinen empfohlen. Mit dem durch Red. von Phenolphthalein (I) zugänglichen *Phenolphthalin* (II) läßt sich H_2O_2 noch in einer Verdünnung von 1:10⁷ nachweisen, u. durch gewisse Modifikationen des Reagenzes u. der Meth. ist der Nachw. bei noch 10-mal stärkerer Verdünnung möglich. Für das Arbeiten in gefärbten Lsgg. empfiehlt Vf. das entstehende I durch seine grüne Bande zu identifizieren, deren Mitte bei 554,7 μ liegt. Die Empfindlichkeit der beschriebenen Meth. ist im Tüpfelverf. geringer als im Reagensglasvers.; auf der Tüpfelplatte kann H_2O_2 in einer Grenzkonz. von 1:10⁶ (in 0,04 ccm 0,04 γ H_2O_2) noch sicher nachgewiesen werden. Mit *Fluorescein* läßt sich ebenfalls bei einer Grenzkonz. von 10⁻⁷ (im UV-Licht) noch ein Nachw. ermöglichen. Das Reagens ist jedoch nicht so ausgedehnt verwendbar wie II. Verss. mit *Luminol* (3-Aminophthalsäurehydrazid) (III) zeigen, daß Cu-, Co-, Mn-Ionen stark verkürzend auf die Lumineszenzdauer wirken. Im übrigen wird festgestellt, daß Lsgg. von III mit H_2O_2 auch ohne Anwesenheit eines Katalysators luminescieren. Der von SPECHT (C. 1937. I. 4539) empfohlene Blutnachw. mittels III ist, mit gewissen Einschränkungen, durchführbar. — Mit Hilfe der angegebenen Meth. wird das Auftreten von Peroxyd bei Dehydrierungs- (Einleiten von O_2) von *Ascorbinsäure*, *Thioglykolsäure*, *Cystein*, *Glutathion*, H_2S , $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$, *Hydrazin* u. *Adrenalin* nachgewiesen, u. es wird die H_2O_2 -Bldg. bei der Dehydrierung von *Salicylaldehyd* durch SCHARDINGER-Enzym ohne Anreicherung des Enzyms demonstriert. Während III nur geringfügiges Leuchten zeigt, da es H_2O_2 nicht abfängt, sondern nur das jeweils anwesende Peroxyd kenntlich macht, gelingt der Nachw. mit II bes. gut. — Einzelheiten s. im Original. (Ber. dtsch. chem. Ges. 71. 447—60. 9/2. 1938. Tartu [Dorpat], Univ.)

H. ERBE.

Isaac Berenblum und Ernst Chain, *Untersuchungen über die colorimetrische Phosphatbestimmung*. Die ausführlich beschriebenen Verss. zur Red. der Molybdänsäuren (als Grundlage zur PO_4^{3-} -Best.) zeigte, daß die Red.-Geschwindigkeit bei einer Säurekonz. von 0,2-n. am größten ist; mit wachsendem Säuregeh. geht sie rasch auf 0 zurück. Phosphate beschleunigen katalyt. die Red. von MoO_3 . Diese Beschleunigung findet in einem weiten Säurebereich statt, sie sinkt aber ebenfalls mit wachsendem

Säuregehalt. — Der Anteil der reduzierten Molybdänsäuremoll., die beschleunigende Wrkg. von PO_4''' u. die bei den Rkk. erreichbaren Endpunkte hängen sämtlich von der MoO_4'' -Konz. u. der Konz. u. Natur der Red.-Mittel ab. Je stärker das letztere, um so größer ist die Zahl der red. MoO_3 -Moleküle. — Die Messungen können in einem gewöhnlichen Colorimeter oder in einem photoelektr. Absorptionsmesser ausgeführt werden. Weitere Einzelheiten im Original. (Biochemical J. 32. 286—94. Febr. 1938. Oxford, Sir WILLIAM DUNN School of Pathology.)

ECKSTEIN.

Isaac Berenblum und Ernst Chain, *Ein bewährtes Verfahren zur colorimetrischen Phosphatbestimmung*. (Vgl. vorst. Ref.) Das Verf. beruht auf der leichten Löslichkeit der reduzierbaren Phosphormolybdänsäure in Isobutylalkohol. Die Red. der Phosphormolybdänsäure zu dem blauen Komplexsalz erfolgt durch Schütteln des isobutylalkoh. Extraktes mit salzsaurer verd. SnCl_2 -Lösung. Der zuverlässige Säurebereich liegt in weiten Grenzen (0,05—1,5-n. H_2SO_4) u. die Extraktion wird durch überschüssiges MoO_3 nicht beeinflusst; auch die Konz. des Red.-Mittels ist in weiten Grenzen anwendbar. — Das Verf. ist für P-Mengen bis zu 1 γ herab verwendbar; für 0,1—10 γ P wird eine Mikrometh. bes. beschrieben. Im Gegensatz zu den bekannteren älteren Verf. ist es fast völlig unabhängig von störenden Einflüssen fremder Stoffe. (Biochemical J. 32. 295—98. Febr. 1938)

ECKSTEIN.

N. N. Ssewrjukow und M. A. Winokurova, *Bestimmung von Arsen in Erzen, Konzentrat und anderen Materialien auf Grund des Bettendorf-Winklerschen Reaktivs*. 0,5—5 g Einwaage, je nach der As-Menge, wird unter Erwärmen in HNO_3 gelöst, 10—15 ccm H_2SO_4 (1:1) zugegeben u. bis zum Auftreten von SO_2 -Nebeln eingedampft. Wenn nur ein geringer Rückstand vorhanden ist, so werden 3—4 ccm W. zugegeben. Nach Abkühlung versetzt man mit 10 ccm SnCl_2 -Lsg. u. erhitzt 1,5 Stdn. auf dem W.-Bad. Wird die Lsg. dabei gelb, wird noch etwas SnCl_2 zugegeben. Der ausfallende Nd. von As wird zusammen mit dem Rückstand mit Hilfe eines Goochtiegels filtriert u. 2-mal mit HCl (1:1) u. 5—6-mal mit W. ausgewaschen. Der Nd. wird in einen 500-ccm-Erlenmeyerkolben gespült, 25—50 ccm einer 0,02-n. J-Lsg. zugegeben u. geschüttelt. Nach 30 Min. wird mit 150—200 ccm W. versetzt u. der J-Überschuß mit Hyposulfit titriert. Bleibt nach dem Lösen der Substanz ein größerer Rückstand übrig, so wird er nach dem Eindampfen mit 20—50 ccm W. versetzt, die Lsg. bis zum Sieden erhitzt, abgekühlt u. in einen Meßkolben von 50—100 ccm gebracht. Nach Auffüllen bis zur Marke läßt man absitzen, nimmt 25—50 ccm der Lsg. heraus, dampft wiederum bis zum Auftreten von SO_2 -Nebeln ein u. verfährt wie oben. (Betriebs-Lab. [russ.: Sawodskaja Laboratorija] 6. 427—31. April 1937.)

GÖTZE.

I. E. Rikkert, *Die Analyse des Antimonmetalls*. Es wird eine neue Meth. zur Best. von Beimengungen in raffiniertem Sb beschrieben, wonach das Sb vermöge seiner Eig., mit HNO_3 unlöslich. Antimontrioxyd zu bilden, in den Nd., die Beimengungen in Lsg. übergeführt werden. Diese Trennung beruht auf einem allmählichen Zugeben der konz. HNO_3 jeweils bis zu ihrem vollständigen Verbrauch, u. zwar so lange, bis der entstehende Nd. keine dunklen Einschlüsse mehr enthält. Alsdann wird noch ein Überschuß an HNO_3 , sowie etwas NaNO_3 zugegeben, das ganze mit W. verd. u. gekocht. Der Nd. wird abfiltriert, mit salpetersaurem W. ausgewaschen, das Filtrat mit NH_4OH neutralisiert, mit H_2S versetzt, u. nach der üblichen Meth. auf die Elemente der H_2S -u. $(\text{NH}_4)_2\text{S}$ -Gruppen untersucht. Das nach dem beschriebenen Verf. ausgeschiedene Antimontrioxyd absorbiert keine Beimengungen u. geht mit ihnen keine Verbb. ein. Das in geringen Mengen in das Filtrat übergehende Sb wird durch 2-maliges Waschen mit Na_2S völlig entfernt, weshalb die Sulfidndd. der Beimischungen frei von Grundmetall sind. Die beschriebene Analyse verliert nicht an Genauigkeit u. erfordert die Hälfte der sonst benötigten Zeit. (Chem. J. Ser. B. J. angew. Chem. [russ.: Chimitscheski Shurnal. Sser. B. Shurnal prikladnoi Chimii] 10. 1122—29. Juni 1937. „Pribalchashstroj“ Zentr. Lab.)

V. KUTEPOW.

N. A. Tananajew und R. A. Lowi, *Fraktionierter Nachweis von Magnesium in Gegenwart von Barium, Strontium und Calcium*. Der fraktionierte Nachw. von Mg in Ggw. von Ba, Sr, Ca durch Fälln mit Alkalihydroxyden als $\text{Mg}(\text{OH})_2$ wird dadurch erschwert, daß diese stets Carbonate enthalten, die die genannten Erdalkalien mit ausfällen. Vf. verwendet deshalb zur Ausfällung von Mg als $\text{Mg}(\text{OH})_2$ im gegebenen Falle eine an CaO gesätt. Rohrzuckerlsg., die alkal. wirkt u. im Vgl. zu der gesätt. wss. Calciumoxydlsg. gegen Luftkohensäure viel widerstandsfähiger ist (z. B. trübt sich die gesätt. wss. Lsg. von CaO an der Luft nach 8—10 Min., die an CaO gesätt. 5%ig. Rohrzuckerlsg. nach 2 Stdn.). Zur Best. von Mg in seinen reinen Lsgg. nach der neuen Meth.

erwärmt man 3 ccm der zu untersuchenden Lsg. auf 60—70° u. gibt 5 ccm 5%ig. Calciumsaccharatlsg. hinzu. Dabei entsteht eine Opaleszenz, nach 7—10 Min. fallen $Mg(OH)_2$ -Flocken aus. Die Empfindlichkeit dieser Rk. geht bis 0,15 mg Mg in 5 ccm Lösung. In Ggw. von Ba, Sr, Ca wird diese Empfindlichkeit auf 0,2 mg in 5 ccm Lsg. vermindert. Durch Anwendung einer 10%ig. Ca-Saccharatlsg. ist die beschriebene Best.-Meth. von Mg in Ggw. von Ba, Sr u. Ca auch im Gemisch mit Ammoniumsalzen möglich, sofern diese vorher nach der Formaldehydmeth. zers. werden (Näheres im Original). Doch wird dabei die Empfindlichkeit der Rk. wesentlich vermindert u. beträgt nur noch 1,2 mg Mg in 5 ccm Lösung. Dies kann dadurch behoben werden, daß man das Mg nach Entfernung von Ba-, Sr- u. Ca-Salzen mit $(NH_4)_2CO_3$ u. nach Zers. der Ammoniumsalze mit Formalin, mit NH_3 als $Mg(OH)_2$ fällt. Die Empfindlichkeit der zuletzt beschriebenen Meth. beträgt 0,3 mg Mg in 5 ccm Lsg., die Best.-Dauer 10—12 Minuten. (Chem. J. Ser. B. J. angew. Chem. [russ.: Chimitscheski Shurnal. Ser. B. Shurnal prikladnoi Chimii] 10. 1112—1117. Juni 1937. Kiew, Industrie-Inst., Analyt. Lab.) v. KUTEPOV.

Carlo Ferrari, *Analytische Verwendung des α, α -Dipyridyls*. Zur Aufhebung des störenden Einfl. von Fe bei der Best. von Mg, Be, Al u. Ti benutzt Vf. die Fähigkeit des α, α -Dipyridyls, mit Fe^{II} ein Komplexsalz, $Fe(C_{10}H_8N_2)_3$, zu bilden. $Fe(III)$ -Verbb. müssen vor der Best. mit SO_2 red. werden. Die obengenannten Metalle lassen sich nach Zusatz der Dipyridylsg. in n. Weise bestimmen. (Ann. Chim. applicata 27. 479 bis 482. Okt. 1937. Bologna.) GRIMME.

G. Beck, *Mikrochemische Reaktionen des Scandiums*. Sc bildet mit Morin eine im Tageslicht grün fluoreszierende Verb., Erfassungsgrenze: 30 γ Sc. Fluorid löst, wie bei Al, die Fluoreszenz aus. Mit Natriumalizarinsulfonat bildet Sc in schwach saurer Lsg. einen violetten Nd., der durch Zusatz von Na-Acetat verstärkt wird. Die analogen Ndd. der übrigen seltenen Erden lösen sich in 30%ig. CH_3COOH , die Sc-Verb. nicht. Erfassungsgrenze: 0,1 mg Sc. Aurintricarbonsaures Na fällt aus Lsgg. von Sc-Salzen einen roten Nd., der sich im Gegensatz zu der entsprechenden Al-Verb. in NH_4OH mit gelbbrauner Farbe löst. $Na_3[ScF_6]$ gibt mit Luteocobaltinitrat einen gelbbraunen, sehr schwer lösl. kristallin. Nd. von der Zus. $[Co(NH_3)_6][ScF_6]$. Al, Be u. Zr geben ebenfalls Ndd., die aber amorph sind. Eine Störung der Rk. durch diese Elemente läßt sich ausschalten, wenn man die zu untersuchende Substanz in $(NH_4)_2CO_3$ löst. Al scheidet dabei aus, Be gibt aus dieser Lsg. keine Fällung, Zr eine amorphe, während Sc reguläre Hexaeder bildet. Erfassungsgrenze: 10 γ . Mit Hilfe dieser Rkk. wurden einige Mineralien auf Sc untersucht. (Mikrochim. Acta 2. 9—12. 25/10. 1937. Bern, Univ., Med.-chem. Inst.) WOECKEL.

J. P. Mehlig, *Eine spektralphotometrische Methode zur Bestimmung von Eisen in Erzen*. Es wurden die mol. Extinktionskoeff. für Lsgg. mit bekanntem Fe-Geh. zu 1144 bei 4600 Å, 1622 bei 5200 Å u. 1528 bei 5500 Å gefunden. Es wurde ein amethystfarbener Komplex untersucht, der entsteht, wenn man zu Ferriionen Salicylsäure in Ggw. von Essigsäure gibt. pH nicht unter 2,2. Das verwandte Spektralphotometer war von großer Genauigkeit. Die Meth. gibt Werte, die mit den nach der Dichromatmeth. gewonnenen gut übereinstimmen. (Ind. Engng. Chem., Analyt. Edit. 9. 162—63. 15/4. 1937. Corvallis, Or., Oregon State College.) LINKE.

G. Ja. Weinberg und **S. I. Proschutinski**, *Wasserstoffbestimmung im Stahl*. Die H_2 -Best. wird nach LEDEBUR mit den Abänderungen von WEINBERG durch Oxydation des H_2 durchgeführt, wobei der erforderliche O_2 durch Elektrolyse erzeugt u. eine vereinfachte App. angewendet wird. Die Vers. werden ausführlich beschrieben u. eine ganze Anzahl Analysenergebnisse angeführt. (Betriebs-Lab. [russ.: Sawodskaja Laboratorija] 6. 422—27. April 1937.) GÖTZE.

A. W. Kugel, *Bestimmung von Schwefel in Gußeisen durch Verbrennung im Luftstrom*. Die Meth. der S-Best. nach KASSLER wird einer krit. Betrachtung unterzogen u. die Nachteile u. a. auf die zu energ. Verbrennung zurückgeführt. Vf. untersucht daher die Verbrennung des Gußeisens in Luft u. kommt zu dem Schluß, daß diese Meth. bes. für umgeschmolzenes, Spiegelgußeisen, Ferromangan, sowie bei der Ausführung von Schnellanalysen gut anwendbar ist. (Betriebs-Lab. [russ.: Sawodskaja Laboratorija] 6. 419—21. April 1937.) GÖTZE.

Ad. Seuthe, *Filtrier- und Titriereinrichtung für die Schnellbestimmung von Phosphor in Eisen und Stahl*. Es wird eine einfache Filtrier- u. Titriervorr. beschrieben, die für Reihenbest. von P in Fe u. Stahl geeignet ist. Die Filtriereinrichtung gestattet ein schnelles Filtrieren bei gleichzeitiger Trennung des Filtrats vom Waschwasser, was für die Wiederaufbereitung der Molybdänlsg. wichtig ist. Die Titriervorr. vereinfacht

die Einstellung der NaOH auf die H_2SO_4 u. gibt den P-Geh. gleich in % an. (Chemiker-Ztg. 61. 920—21. 20/11. 1937.) GÖTZE.

R. Breckpot und G. Sempels, *Die Spektralanalyse von Blei. I. Untersuchung der hauptsächlichsten binären Legierungen.* (Vgl. C. 1937. II. 1238.) Vff. untersuchen im kontinuierlichen Bogen Legierungen des Pb mit Bi, Cu, Ag, Cd, Tl, In, As, Sb, Sn von der Erscheinungsgrenze bis zu 1—3%. Vff. benutzen das Verf. der homologen Linienpaare. Ausführliche Angaben über gut zu verwendende Linienpaare, die Abhängigkeit der Schwärzung von der Konz., Überdeckung von Linien durch Fremdbemengungen u. Vgl. mit chem. Analysen. (Bull. Soc. chim. Belgique 46. 619—51. Dez. 1937. Laboratoire de Louvain.) LINKE.

M. P. Bolotow, *Bestimmung kleiner Bleimengen unter Anwendung von Elektrolyse und o-Tolidin.* Zur colorimetr. Best. von PbO_2 läßt sich o-Tolidin verwenden (0,1 g reines o-Tolidin wurden in 10 cem konz. HCl + 90 cem H_2O gelöst). Bei Eintauchen der PbO_2 -enthaltenden Anode findet Gelbfärbung der Lsg. statt (1 γ in 10 cem). (Problems Nutrit. [russ.: Woprossy Pitaniija] 6. 117—119. 1937.) SCHÖNFELD.

b) Organische Verbindungen.

A. Friedrich, *Über die Beanspruchung des Bleidioxides in der Mikroelementaranalyse.* Um über die Wirksamkeit des in der Mikroelementaranalyse bei der Verbrennung von N-, Halogen- u. S-haltigen Substanzen zur Absorption der entstehenden sauren Gase benutzten PbO_2 Klarheit zu schaffen, wurden vom Vf. Verss. über die Bldg. von NO_2 beim Verbrennungsprozeß, den Einfl. der Verbrennungsmeth. u. des Katalysators u. das Absorptionsvermögen des PbO_2 angestellt, die folgende Ergebnisse hatten: Bei der Verbrennung N-haltiger Stoffe im O_2 -Strom wird niemals der gesamte N zu N-Oxyden oxydiert, sondern im günstigsten Fall (wenn die Oxydationsstufe wie in den Nitro- u. Nitroverb. schon vorgebildet ist) nur ca. 50%. Bei den übrigen organ. Verb. werden über 80% als elementarer N abgespalten. Die Art der Verbrennung übt einen großen Einfl. auf die Menge des gebildeten NO_2 aus. Bei der Verbrennung im offenen Schiffchen (PREGL) wird mehr als die doppelte Menge NO_2 gebildet als bei der Verbrennung im Substanzröhrchen nach der Meth. des Verfassers. Auch die Art des Katalysators spielt eine gewisse Rolle. Die günstigsten Bedingungen für die Mikroelementaranalyse liegen vor, wenn 0,2—0,3 g trockenes PbO_2 angewandt werden. Bei dieser Vorlage lassen sich bei Einwaagen von 3—4 mg ohne weiteres 4 Verbrennungen von Nitro- bzw. Nitrosokörpern oder 8 Verbrennungen von anderen N-haltigen Stoffen durchführen, wenn die Verbrennung im Substanzröhrchen vorgenommen wird. Bei Überlastung des PbO_2 steigen zunächst die H-Werte, dann aber auch die C-Werte an. (Mikrochemie 23. 129—43. 1937. Wien.) WÖCKEL.

F. B. Strauß, *Die Bestimmung von Kohlenstoff und Wasserstoff.* Vorläufige kurze Mitt. über einige Verbesserungen bei der Halbmikro- u. Mikroverbrennung von C u. H, die zum Patent angemeldet sind u. deren ausführliche Beschreibung demnächst erfolgt, wenn die Verss. abgeschlossen sind. (Chem. and Ind. [London] 57. 242. 12/3. 1938. Oxford, Univ.) ECKSTEIN.

A. Lacourt, *Mikrosauerstoffbestimmung in organischen Substanzen.* (Vgl. C. 1938. I. 4505.) Die O_2 -Best. erfolgt in der von TER MEULEN vorgeschlagenen Anordnung in Ggw. von Zimtsäurechlorid u. $NiO + ThO_2$ als Katalysatoren. Abb. im Original. (Bull. Soc. chim. Belgique 46. 428—33. Okt. 1937. Brüssel, Univ.) ECKSTEIN.

Juan A. Sanchez, *Eine neue Methode zur Halogenbestimmung in organischen Substanzen.* In ein einseitig offenes Glasrohr von 12 cm Länge, 1,5 cm Durchmesser u. 1 mm Wandstärke bringt man ein Gemisch aus 20 mg Substanz, 0,8 g $KMnO_4$ u. 0,25—0,3 g Bimssteinpulver. Das Glasrohr wird zugeschmolzen u. in einem kupfernen Mantel in horizontaler Lage $2\frac{1}{2}$ Min. mit dem Bunsenbrenner kräftig erhitzt. Nach dem Erkalten bringt man das Glasrohr in eine Flasche mit 20 cem dest. W. u. zertrümmert es darin durch heftiges Schütteln. Man spült den Inhalt in ein Becherglas, erhitzt, gibt H_2O_2 bis zur Zers. des Permanganats zu, filtriert u. bestimmt das Halogen nach den üblichen Methoden. Die angegebene, allg. anwendbare Meth. ist durch eine Anzahl Analysen belegt. (J. Pharm. Chim. [8] 27 (130). 5—18. 1/1. 1937. Buenos Aires, Labor. de Chimie analyt. des médicaments.) PETSCH.

c) Bestandteile von Pflanzen und Tieren.

W. W. Umbreit und P. W. Wilson, *Die Bestimmung des basischen Stickstoffs.* Nach Entfernung der Amide wird der Pflanzensaft mit Eisessig schwach gegen Phenol-

phthalein angesäuert, schwefelsauer gemacht u. mit Phosphorwolframsäure MERCK (I) gefällt. Der Nd. wird auf dem Dampfbad möglichst aufgelöst, 48 Stdn. bei 0—5° aufbewahrt, dann abgesaugt u. mit I u. H₂SO₄ ausgewaschen. Im Filtrat werden nach Neutralisation mit NaOH u. schwachem Ansäuern mit Essigsäure Nitrat- u. α -Amino-N bestimmt. Der Nd. wird mit 5%ig. NaOH gelöst u. in einen Halbmikrokjeldahlkolben übergeführt. Nach Zusatz von CuSO₄ u. SeO₂ als Katalysator u. H₂SO₄ wird so lange erhitzt, bis keine weißen Dämpfe mehr aufsteigen u. der Nd. hellgelb gefärbt ist. Danach N-Best. nach C. 1937. I. 4833. Diese Meth. gestattet, noch 2—5 mg bas. N mit einem Fehler von 5% zu bestimmen. (Ind. Engng. Chem., Analyt. Edit. 8. 361—62. 15/9. 1936.)

STUMMEYER.

R. E. Shapter, *Die Bestimmung der Phosphorsäure im Pflanzenmaterial*. Zur quantitativen Ausfällung des P mit Ammonmolybdat ist es notwendig, nach der Neutralisation des Verbrennungsprod. auf 200 ccm Lsg. einen Überschuß von 3 ccm HNO₃ zuzusetzen. In diesem Falle u. in Ggw. von Aschenbestandteilen wird vor allem bei P₂O₅-Mengen von 5 mg u. darunter ein kleinerer Faktor für NaOH gefunden als RICHARDS u. GODDEN (C. 1925. I. 1510) angeben. Die empfohlene heiße Titration bietet gegenüber der kalten keine Vorteile. (Austral. chem. Inst. J. Proc. 4. 413—25. Nov. 1937.)

STUMMEYER.

E. Barton-Wright, *Sudan IV für den mikrochemischen Nachweis von Fetten in pflanzlichen Geweben*. Die von KAY u. WHITEHEAD (J. Pathol. Bacteriology 41 [1935]. 305) angewandte Technik zur Best. von Fett in tier. Geweben mit Sudan IV (Toluolazotoluolazo- β -naphthol) wurde vom Vf. für pflanzliche Gewebe modifiziert. Sudan IV wird in wss.-alkoh. Lsg. angewandt u. die Gewebeschnitte nach 1½-std. Aufbewahren in 50%ig. Alkohol mindestens 3 Stdn. lang bei Zimmertemp. in der Farbstofflsg. gelassen, ehe sie ausgewaschen u. konserviert werden. (Ann. Botany [N. S.] 2. 255—56. Jan. 1938. St. Albans, Herts. Res. Ass. of Brit. Flour Millers.)

ERLEBEN.

Samuel R. Magruder, *Eine vergleichende Arbeit über Entwässerungen*. Vf. untersuchte die Zweckmäßigkeit verschied. Fixierungsmittel für menschliche Gewebe u. fand, daß von den Mitteln, Cellosolve (Äthylenglykolmonoäthyläther), tert. Butylalkohol, Dioxan u. Aceton die besten Resultate die beiden letzten ergaben. (J. Lab. clin. Med. 23. 405—11. Jan. 1938. Cincinnati, Univ., Zoological Lab.)

BAERTICH.

Paul Ralph, *Vergleichende Prüfung einiger Entwässerungs- und Klärungsmittel*. Vergleichende Entwässerungsverss. mit Dioxan, Isobutylalkohol, tert. Butylalkohol u. A. als Entwässerer, mit Chlf., Toluol, Xylol, Bzl., Methylbenzoat u. -salicylat u. Aceton als Klärmittel, wobei sich weiches Dioxan am besten bewährte. Vgl. die Tabellen im Original. (Stain Technol. 13. 9—15. Jan. 1938. Stillwater, Okla.)

GRIMME.

James O. Foley, *Färbung von Nervenfasern mit Silber in mit Bouinscher Lösung fixierten Geweben*. Mit BOUINScher Lsg. fixierte Nervenfasern werden 1 Stde. mit konz. Pyridin behandelt, gelangen dann für 24 Stdn. in NH₃-A. (90 cem 80%ig. A. + 1 cem 28%ig. NH₃), darauf für 6—8 Stdn. in 40%ig. AgNO₃, schließlich in die DAVENPORTSche Ag-Lösung. Der Ag-Färbung der Nervenfasern kann eine Färbung des Nichtnervengewebes mit anderen Farbstoffen angeschlossen werden. (Stain Technol. 13. 5—8. Jan. 1938. Alabama.)

GRIMME.

d) Medizinische und toxikologische Analyse.

J. F. McClendon und **A. Calvin Bratton**, *Jodbestimmung in 5 ccm Blut*. (Unter Mitarbeit von **Ralph White** und **William Foster**.) Zur Best. wird die zu untersuchende Substanz in einer besonderen App. im O₂-Strom verbrannt, das entstandene J in 4 cem 1/10-n. NaOH u. 10 cem H₂O aufgefangen; dann wird nochmal mit 3 cem 6-n. H₂SO₄ versetzt u. dest., wobei das übergegangene J in 10 cem W., dem 1 cem Br-W. zugefügt wurde, aufgefangen wird. Sobald SO₃ auftritt, ist die Dest. beendet. Das Vol. des Destillats wird auf 9 cem gebracht u. das überschüssige Br mit Luft entfernt, 12,5 mg KJ zugegeben u. mit 0,001-n. Na₂S₂O₃ in einer geeigneten Burette titriert. — Das menschliche Blut enthält 0,1—0,7 γ J in 5 cem Blut. (Proc. Soc. exp. Biol. Med. 37. 638—39. Jan. 1938. Minnesota, Univ., Labor. of Physiol. Chem.)

BAERTICH.

C. T. Rietti, *Bestimmung der Ketonkörper im Blut*. In dem Filtrat von 1 cem Blut, das mit Na-Wolframat gefällt wurde, bestimmt man die gesamten Ketonkörper, indem die β -Oxybuttersäure (I) mittels K₂Cr₂O₇ in H₂SO₄ oxydiert wird u. in einem von PARNAS (vgl. Original) konstruierten Dest.-App. das gebildete Aceton auffängt u. dieses dann nephelometr. mit einem bekannten Vol. vergleicht. Vf. ändert den Dest.-App. von PARNAS ab. Die Fehlerquelle ist bei 0,01—0,03 mg Aceton 3—5%. Bei Best. der I ver-

liert man während des Versuches 21%. (C. R. Séances Soc. Biol. Filiales Associées 126. 617—19. 1937. Buenos Aires, Fac. de méd. Inst. de physiol.) BAERTICH.

Leslie F. Nims, Clyde Marshall und Harold S. Burr, *Die pH-Messung im zirkulierenden Blut*. Vf. bestimmen das pH mit Hilfe einer Glaselektrode, eines Mikrovoltmeters, eines Potentiometers nach LEEDS u. NORTHRUP u. eines Photoelektrometers, das als Galvanometer dient. Zur Unters. wurde ein männlicher Hund von 10 kg Gewicht verwandt. — 8 Sek. nach der Einatmung (es wurde Na-Amytalanästhesie gegeben u. Heparin intravenös gespritzt) begann das Blut saurer zu werden, nach 40 Sek. stieg das pH um 0,08. 5 Sek. nach dem Aufhören der Einatmung wurde das Blut überraschend schnell schwächer sauer u. nach 15 Sek. wurde der n. Spiegel wieder erreicht, der nach 1 Min. konstant blieb. (Science [New York] [N. S.] 87. 197—98. 25/2. 1938.)

Olof Wilander, *Vollständige Blutanalysen von heparinisiertem Blut*. Die gewöhnlichen Blutanalysen, Best. von Blutzucker, Ca, Harnsäure, Nichtprotein-N, Phosphatase, Hämoglobin, rote u. weiße Blutkörperchen u. die Fällungsrrk. werden auf das venöse heparinisierte Blut ausgedehnt. Außer Blutzucker- u. Phosphatasebestimmungen können alle Analysen 24 Stdn. nach der Entnahme durchgeführt werden. Sonst werden für Hämoglobin u. Erythrocyten dieselben Werte gefunden. Die Best. der weißen Blutkörperchen muß innerhalb 2 Stdn. geschehen, andernfalls Agglutination eintritt. (Acta med. scand. 94. 258—66. 1938. Sweden, Örebro, Hosp. Med. Dep. Stockholm Caroline Inst.)

Magnus I. Gregersen, *Colorimetrische Methoden bei Bestimmungen des Plasmasvolumens*. Die bei Anwendung eines Kompensationscolorimeters auftretenden Schwierigkeiten u. Meßfehler können bei einem Spektrophotometer ausgeschaltet werden. (J. Lab. clin. Med. 23. 423—30. Jan. 1938. Boston, Mass., Harvard Univ., Dep. of Physiology.)

Walter Diebold, *Blutplasma und Harnstoff*. Fibrinogenlsgg. werden bei tiefer Temp. (4°) durch höhere Harnstoffkonz. nicht oder nur langsam denaturiert. Oxalatplasma zeigt dagegen andere Eigenschaften. Nach Herausdialyse von Harnstoff ist das Fibrinogen im Plasma nicht mehr nachweisbar. Vers. mit „künstlichem Plasma“, das durch Mischen von harnstoffhaltigem Serum mit harnstoffhaltigen Fibrinogenlsgg. hergestellt war, ergaben nicht die gleichen Resultate. Wenn man ein Oxalatplasma durch Halbsättigung mit NaCl von Fibrinogen befreit u. dann nach Entfernung des NaCl durch Dialyse mit Fibrinogen u. Harnstoff versetzt, so wird das Fibrinogen nicht angegriffen. (Hoppe-Seyler's Z. physiol. Chem. 252. 115—16. 24/2. 1938. Würzburg, Univ., Physiol. Inst.)

Cameron Gordon Anderson, *Chemische Zusammensetzung in Beziehung zu den Fällungsreaktionen des normalen Serums mit Lipoidsuspensionen*. Vf. beschreibt gewisse Fällungsrrk., die früher bereits beschriebenen (1937) ähneln, die mit n. Serum u. verschied. Lipidfraktionen, die aus Bakterien, pflanzlichen u. tier. Organen gewonnen wurden, durchgeführt worden sind. Der Grad der Wrkg. ist proportional der Stärke der polaren Gruppen; über die Wrkg.-Weise der einzelnen zugesetzten Verbb. vgl. Original. (Biochemical J. 32. 282—85. Febr. 1938. Edinburgh, Univ., Bacteriology Dep.)

W.-L. Dulière, *Bestimmung der Aminogruppen in Proteinen des menschlichen Serums und im Hämoglobin*. Vf. fand nach der Meth. von SOERENSEN in mit Trichloroessigsäure gefällten u. bei 105° getrockneten Proteinen 6,35 mg N in Form von NH₂, während er im Hämoglobin mittels HNO₂ nach derselben Fällungsmeth. 11 mg N als NH₂ gebunden fand. (C. R. Séances Soc. Biol. Filiales Associées 126. 442—44. 1937. Bruxelles, Fondation méd. Reine Elisabeth.)

W.-L. Dulière, *Die Albumine und Globuline im Serum nach verschiedenen Fällungsmethoden*. Um irgendwelche Schlüsse aus dem Verhältnis von Albumin/Globulin ziehen zu können, erscheint es Vf. notwendig, alle Bestimmungen mit einer wohl definierten Unters.-Meth. durchzuführen. (C. R. Séances Soc. Biol. Filiales Associées 126. 923 bis 924. 1937.)

W.-L. Dulière, *Gravimetrische Bearbeitung der Methode von Howe zur Bestimmung der Albumine und Globuline im Serum*. Vf. fügt zu 1 ccm Serum 1 ccm W., dann wird mit 2 ccm Trichloroessigsäure (I) (10%) gefällt u. zentrifugiert. Die abgescheiderten Proteine werden gewaschen u. bei 105° getrocknet (12 Stdn.). Man erhält so die Gesamtproteine. Zur Best. der Albumine werden 3 ccm Serum bei 37° mit 90 ccm 22,2% Na₂SO₄ versetzt. Dieser Vorgang ist der wesentliche Teil der HOWESCHEN Bestimmung.

Man filtriert, bis das Vol. 62 ccm, entsprechend 2 ccm Serum, hat, mischt mit 62 ccm I zur Fällung u. schleudert die ausgefallenen Albumine ab. Trocknen u. wiegen wie oben. Aus der Kenntnis der Gewichte der Gesamtproteine u. des Albumins kann man auf das Verhältnis Albumin/Globulin schließen. (C. R. Séances Soc. Biol. Filiales Associées 126. 924—26. 1937. Bruxelles, Fondation méd. Reine Elisabeth.) BAERTICH.

C. Dumazert und Y. Marcelet, *Über die Mikrobestimmung des Stickstoffes im Harn nach Kjeldahl und über den „Harn-Stickstoffrest“ nach W. Mestrezat und M. P. Janet*. Die Anwendung von Quecksilberselenit (I) als Katalysator bei der N-Best. nach KJELDAHL ist bedeutend geeigneter als alle anderen Katalysatoren. Die beobachteten Unterschiede zwischen CuSO_4 u. I liegen bei n. zwischen 0,68 u. 4,95% u. bei patholog. Harnen zwischen 3,45 u. 10,60%. (C. R. Séances Soc. Biol. Filiales Associées 126. 945—47. 1937. Paris, Fac. de méd. et de pharm. Labor. de chim. biol.) BAERTICH.

Max Becker, *Die Bestimmung des Säure-Basenverhältnisses im Harn*. Einen sicheren Anhaltspunkt für den Säure-Basenhaushalt des menschlichen oder tier. Organismus gibt die Best. der im Harn ausgeschiedenen Säuren oder bas. Äquivalente über einen längeren Zeitraum. Die pH-Messung allein ist für diesen Zweck unbrauchbar. Die gesamte Tagesharnmenge wird auf 1000 oder 2000 ccm aufgefüllt u. 10 bzw. 20 ccm mit $\frac{1}{10}$ -n. H_2SO_4 bis zur Rotfärbung (*Methylrot*) versetzt u. dann ein Überschuß von 5 ccm H_2SO_4 zugegeben. Zur Vertreibung von CO_2 wird zum Sieden erhitzt. Die Rücktitration wird mit $\frac{1}{10}$ -n. NaOH vorgenommen u. ist beendet, wenn die potentiometr. Messung $\text{pH} = 7,4$ ergibt. Vf. führte eine Serie Analysen durch an Hammelharnen nach Heufütterung sowie an Schweineharnen, die arm an organ. Säuren waren. Die Resultate stimmen gut überein, wenn die Hippursäurebestimmungen (Heufütterung!) einbezogen werden. (Biochem. Z. 295. 198—204. 12/2. 1938. Göttingen, Univ., Inst. für Tierernährungslehre.) BAERTICH.

Ernst Schmidt und Johannes Gadamer, *Anleitung zur qualitativen Analyse*. 12. Aufl. bearb. v. Friedrich v. Bruchhausen. Berlin: J. Springer. 1938. (VII, 115 S.) 8°. M. 5.60.

H. Angewandte Chemie.

I. Allgemeine chemische Technologie.

Bruno Waeser, *Das großdeutsche Österreich und unsere chemische Industrie*. (Chemiker-Ztg. 62. 266—68. 13/4. 1938. Strausberg b. Berlin.) PANGRITZ.

Bruno Waeser, *Austauschwerkstoffe und ihre Bauformen in der chemischen Industrie*. Übersicht an Hand des neuesten Schrifttums. (Chemiker-Ztg. 61. 937—40. 1/12. 1937. Strausberg b. Berlin.) PANGRITZ.

A. Kogan und I. Schmuljan, *Die Anwendung von chloriertem Naphthalin als Material für säurebeständige Apparaturen und Deckel*. Rohes (I) u. reines (II) Halowax hatten: F. I 91—92°, II 105—108°; Erweichungspunkt nach KRÄMER-SARNOW I 76—78°, II 91—92°; D. I 1,63, II 1,62; Cl I 52,0, II 53,5%; Asche I 0,19, II 0,02%. Beide Prodd. zeigen unbefriedigenden mechan. u. therm. Widerstand; Zusatz von Pech verbessert nicht diese Eigg. u. der Hauptmangel der Chlornaphthalinmasse ist ihre geringe Härte. Die Überzüge auf Metall haften gut. Gegen 10% ig. HCl sind die Überzüge wenig beständig; diesen Mangel zeigen 10% Pech enthaltende I- u. II-Überzüge nicht. (Ind. organ. Chem. [russ.: Promyschlennost organitscheskoi Chimii] 3. 504—05. 1937.) SCHÖNFELD.

David G. Wood, *Heißlufttrocknung von Materialien*. Allg. Ausführungen über den Trockenvorgang u. Sonderangaben über Beziehungen zwischen Temp. u. Feuchtigkeit der einen adiab. Trockner passierenden Luft. Das angegebene Beispiel betrifft die Trocknung von Filterbrei mit einem W.-Geh. von 28% in einem Gegenstromtrockner. Berechnung der Länge des Trockners sowie sonstiger Daten. (Mech. Wld. Engng. Rec. 103. 285—86. 25/3. 1938.) DREWS.

Karl Spingler, *Verdunstungsmessung*. Vf. beschreibt ein Evaporimeter, das aus einem kalibrierten Reagenzglas besteht, an das unten durch eine Drahtschleife ein rundes Löschpapier angeedrückt wird. Das Rohr wird mit dest. W. gefüllt u. Löschpapier angeklemt, durch das ein kleines Loch gestochen wird, damit für das verdunstende W. Luft in das Rohr einströmen kann. Das Ganze wird aufgehängt u. zeigt am Rohr unter Berücksichtigung von Temp., Feuchtigkeit u. Luftbewegung die Verdunstung an. Bei n. Luft von 40—60% Feuchtigkeit u. 20—22° hält der Inhalt des

Evaporimeters rund 8 Tage vor. Der einfache App. kann in der Trocknerei, bei der Kontrolle des Zustandes der Luft im Dachziegelprüfraum u. bei Messungen im Dachraum verwendet werden. (Tonind.-Ztg. 62. 329—30. 11/4. 1938.) PLATZMANN.

Wingfoot Corp., Wilmington, Del., übert. von: **Claude H. Smith**, Tallmagde, O., V. St. A., *Plastische Masse*. Als säure- u. alkalibeständige Behälterauskleidung wird eine Mischung aus einem Kautschukdest.-Rückstand, Asphalt u. Asbest (als Pulver oder Fasern) in Vorschlag gebracht. Die Auskleidung zeigt an den lotrechten Wandflächen keine Veränderung bei hohen, mittleren oder niedrigen Temperaturen. (A. P. 2105 825 vom 10/5. 1934, ausg. 18/1. 1938.) SCHLITT.

Ateliers de Construction Oerlikon, Schweiz, *Bremsflüssigkeit*. Als Bremsfl. wird eine Lsg. von vulkanisiertem Kautschuk in KW-stoffen verwendet. Diese Fl. weist bei einem Geh. von 25% Kautschuk in Leuchtöl eine Viscositätsänderung 1:3,4 bei Temp.-Änderung von 30 auf -10° auf. (F. P. 825 465 vom 10/8. 1937, ausg. 3/3. 1938. Schwz. Prior. 20/8. 1936.) J. SCHMIDT.

J. Wuyckens, Recherches sur le dépoussiérage électrique. Bruxelles: Ramlot Frères et Soeurs. 1917. (95 S.) 8^o. 3 belgas.

II. Feuerschutz. Rettungswesen.

H. Gersons und **A. Keilholz**, *Gasmasken und Gaskleidung*. Vf. behandeln Bau u. Wrkg. der Gasmasken usw. (Pharmac. Weekbl. 75. 280—99. 12/3. 1938.) GD.

G. Peters und **W. Ganter**, *Die Explosionsgrenzen von Äthylendioxyd, Blausäure und Schwefelkohlenstoff bei Unterdruck*. Die Explosionsgrenzen für reines Äthylendioxyd in Mischung mit Luft mit zunehmendem Unterdruck reichen weit in das Gebiet kleinster Konz. hinein. Während bei Atmosphärendruck die untere Entzündungsgrenze bei 75 g pro cbm liegt, sind bei einem Unterdruck von -700 mm Hg 10 g pro cbm noch gerade entzündbar. Die Entzündungsgrenze folgt der volumenmäßigen Verdünnung. CO₂-Zusätze beseitigen in hohem Maße die Explosivität. Für HCN gilt noch in höherem Maße, daß die mit steigendem Unterdruck sinkende Explosionsgrenze für die Praxis der Unterdruckentwesung ohne große Bedeutung ist, da das Explosionsgebiet die tatsächlich angewandten HCN-Konz. auch bei hohem Unterdruck kaum berührt. — Bei CS₂ sind Lage u. Beeinflussbarkeit der unteren Zündgrenzen für die Entwesungspraxis ebenfalls unerheblich, weil sie im Gebiet so niedriger Konz. liegen, daß die prakt. CS₂-Konz. selten oder nie unterhalb dieser Grenzen fallen. Bei mittleren u. höheren Unterdrücken schwindet die Explosionsgefahr schon mit geringen CO₂-Zusätzen. Höhere Konz. fallen bei Unterdruck auch ohne CO₂-Zusatz nicht mehr in das Explosionsgebiet. (Angew. Chem. 51. 29—33. 15/1. 1938. Frankfurt a. M.) GRI.

John C. Olsen und **Albert H. Graddis**, *Herabsetzung der Entflammungsgrenzen von Methan durch Methylbromid*. Methylbromid engt das Entzündungsgebiet von CH₄-Luftgemischen stark ein. Schon bei 0,7 Vol Methylbromid auf 1 Vol CH₄ findet keine Entzündung mehr statt. Freilich ist die Entzündungskurve zwischen oberer u. unterer Entzündungskurve nicht geschlossen, wohl weil eine Oxydation des Methylbromids eintritt. Als Feuerlöschmittel für Methanflammen ist es doppelt so wirksam wie CCl₄, weist jedoch eine höhere Giftigkeit auf, die seine Verwendbarkeit stark beeinträchtigt. (Ind. Engng. Chem. 30. 308—11. März 1938. Brooklyn, N. Y., Polytechnic Inst.) J. SCHMIDT.

H. J. Bush, *Elektrische Niederschlagung von Stäuben. Einige Anwendungen bei industriellen Abgasen*. Nach einer kurzen histor. Einleitung bespricht Vf. den Aufbau u. die elektr. Ausrüstung, sowie den Wirkungsgrad der Elektrofilter. Anschließend werden Beispiele von der Anwendung von Elektrofiltern zur Abgasentstaubung von Kraftwerken, Hüttenwerken u. Schwefelsäurefabriken erläutert. (Ind. Chemist chem. Manufacturer 14. 97—100. März 1938.) SCHRECK.

Pyrene Co. Ltd. und **Arthur Ferdinand Ratzer**, England, *Feuerlöschschaum*. Zur Herst. eines Schaumes zum Löschen von A.-Bränden soll eine alkal. Lsg. benutzt werden, die neben einer Seife einer gesätt. Fettsäure noch Natriumricinoleat enthält. Auch aus einer Mischung trockener Pulver kann der Schaum hergestellt werden. Die zu verwendende Lsg. enthält z. B. neben Natriumricinoleat Natriumstearat, NaHCO₃ u. Saponin. (E. P. 474 479 vom 20/7. 1936, ausg. 2/12. 1937.) HORN.

III. Elektrotechnik.

Fritz Polenz, *Heimische Werkstoffe in der Installationstechnik*. Besprechung von 3 Hauptgruppen: 1. keram. Isolierstoffe; 2. gummifreie nichtkeram. Isolierpreßstoffe; 3. Werkstoffe für den mechan. Aufbau der Geräte. — Leiterwerkstoffe werden nicht behandelt. (Elektrotechn. Z. 1938. 249—55. 10/3. 1938. Berlin.) SKALIKS.

W. H. Walton, *Ein veränderlicher niedriger Widerstand*. Der Widerstand besteht aus einem mit Hg gefüllten Glasrohr mit oben befindlichen Vorratsgefäß, oben u. unten befinden sich die elektr. Zuleitungen. Der Widerstand in dem Gefäß kann geändert werden durch einen Glasstab, welcher etwas weniger dick ist als der Durchmesser des Glasrohres. Durch Heben oder Senken dieses Glasstabes in dem Glasrohr wird der Widerstand geändert. (J. sci. Instruments 15. 106. März 1938. London, Royal School of Mines, British Colliery OWNER'S Research Labor.) GOTTFRIED.

A. A. Petrowski, *Prüfung des Aluminiums als Anodenmaterial für Elektrolytkondensatoren hoher Spannung*. Als Anodenmaterial dient Al (99,8%) u. Speziallegierungen mit verschied. Gehh. an Fe (0,08—0,43%), Si (0,04—0,78%) u. Cu (0,00—0,80%). Vf. untersucht den Einfl. der Beimengungen auf den Stromabfluß u. die Korrosionsbeständigkeit der Anode. Als Elektrolyt für die nassen Kondensatoren dient eine Borsäurelsg. mit Ammoniakzusatz bis zu schwachsaurer Reaktion. Es zeigt sich, daß der Stromabfluß des nassen Kondensators in engem Zusammenhang mit der Korrosionsbeständigkeit des Anodenbleches steht, u. zwar werden beide Eigg. bes. durch Fe-Zusätze schädlich beeinflußt. Eine Steigerung des Fe-Geh. von 0,1 auf 0,5% erhöht den Gewichtsverlust durch Korrosion auf das 4-fache u. den Stromabfluß auf das 8-fache. Cu u. Si-Zusätze zeigen eine weniger schädliche Wirkung. Der Stromabfluß bei trockenen Kondensatoren wird durch die genannten Zusätze ganz entsprechend beeinflußt. Der von verschied. Seiten gemachte Vorschlag, die Menge der Zusätze Fe u. Si im Verhältnis von 1:3 zu wählen, wodurch die schädliche Wrkg. des Fe herabgesetzt werden soll, hat, wie ausgeführte Verss. zeigen, nur eine geringe prakt. Bedeutung. Der Zusammenhang zwischen dem Fe-Geh. der Anode u. dem dadurch erhöhten Stromabfluß läßt sich auf Grund der Verschiedenartigkeit der bei der Formierung entstehenden Oxydhäute erklären: die isolierende Wrkg. der Oxydschicht des Al wird an den Stellen unterbrochen, an denen sich die gut leitenden Eisenoxidschichten gebildet haben. (Light Metals [russ.: Legkije Metally] 6. Nr. 10. 24—29. Nov./Dez. 1937.) REINBACH.

Accumulateurs Tudor Soc. An., Brüssel, *Herstellung von Scheidern für elektrische Akkumulatoren*. Die Glaswolle wird mit Kautschuklsg. getränkt. Dann werden die Platten aufeinandergelegt, zusammengepreßt u. vulkanisiert. (Belg. P. 422 382 vom 30/6. 1937. Auszug veröff. 21/12. 1937. D. Prior. 30/6. 1936.) ROEDER.

Richardson Co., Lockland, O., übert. von: **Edward R. Dillehay**, Glen Ellyn, Ill., V. St. A., *Gummihaltige thermoplastische Masse*, bes. für Akkumulatorenkästen, aus einer homogenen Mischung von gelöstem, dispergiertem oder gequollenem Kautschuk (I) verschied. Art u. einem Gemisch (II) von hartem bituminösem Bindemittel mit Füll- u. Faserstoffen, wobei man I entweder gegen Abschluß der Herst. von II oder der bituminösen M. u. anschließend das Füllmaterial einverleibt. (A. P. 2 102 838 vom 6/12. 1934, ausg. 21/12. 1937.) BRAUER.

Hans Joachim Spanner, Berlin, *Entladungsröhre* mit Glühelktroden u. einer ionisierbaren Füllung als Träger der Entladung. Die Glühelktroden sind zwecks hoher Emission mit Ba, Sr, Ca, Cs oder Rb, in metall. Form oder als Verb., aktiviert. Als Verb. kommen Phosphate oder Doppelsilicate in Betracht. Zur Erzielung bes. Effekte wird fluoreszierendes Glas, z. B. Pb- oder Sc-Glas, für die Röhre verwendet. (A. P. 2 097 261 vom 30/4. 1929, ausg. 26/10. 1937. D. Prior. 24/9. 1928.) ROEDER.

General Electric Co. Ltd., London, **Alfred Hamilton Mc Keag**, Wembley, und **John Turton Randall**, Birmingham, *Leuchtröhre unter Verwendung von Lumineszenzstoff*. Zu A. P. 2 103 085; C. 1938. I. 2605 wird ergänzend angegeben, daß bei Aktivierung mit 0,1—0,2% Mn das Licht blaugrün ist; bei 0,5—1% grün bis gelblich-grün; bei 1,5—2% gelblich-weiß bis rötlich-weiß. Ferner wird ein Lumineszenzstoff vorgeschlagen, bestehend zur Hälfte aus dem Stoff nach A. P. 2 103 085, der so mit Mn aktiviert ist, daß er zu wenig rotes Licht gibt, u. Cd-Silicat, das mit 0,8% Mn aktiviert ist. (E. P. 480 356 vom 23/7. u. 14/12. 1936, 25/2. u. 4/5. 1937, ausg. 24/3. 1938.) ROEDER.

General Electric Co., New York, übert. von: **Otto Fritze**, **Alfred Rüttenauer** und **Kurt Wiegand**, Berlin, *Leuchtröhre* mit Graphitelektroden u. Hg-Bodenkörper, welche bei Entladung sichtbares u. UV-Licht aussendet. Die Innenwand der Röhre ist mit Zn-Silicat bedeckt, welches zwecks guter Lichtausbeute eine Korngröße von 1—5 μ hat. Vgl. A. P. 2 091 277; C. 1938. I. 4369 u. E. P. 447 202; C. 1936. II. 1989. (A. P. 2 103 032 vom 7/11. 1935, ausg. 21/12. 1937. D. Prior. 13/11. 1934.)

ROEDER.

N. V. Philips' Gloeilampenfabrieken, Eindhoven, *Gas- und/oder dampfgefüllte Entladungsröhre*, deren Wand wenigstens teilweise aus einem fluoreszierenden Glas besteht, dad. gek., daß 1. dieses Glas an der der Entladung zugekehrten Seite ganz oder teilweise mit einer für die die Fluorescenz erregenden Strahlen durchlässigen u. gegen die Entladung widerstandsfähigen Schicht, z. B. aus Phosphor- oder Borsäure, bedeckt ist; — 2. in oder auf der widerstandsfähigen Schicht fluoreszierende Stoffe angebracht sind. — Es wird der Abnahme der Fluoreszenzeig. vorgebeugt. (Oe. P. 152 750 vom 12/3. 1937, ausg. 10/3. 1938. D. Prior. 12/3. 1936.)

ROEDER.

General Electric Co., New York, übert. von: **Hobart E. Rowe**, Schenectady, N. Y., V. St. A., *Zündelektrode für Entladungsgefäße*. Die Elektrode besteht aus einer Mischung von Graphit u. Ton oder einem Carbid des Si, W oder B. Zwischen der eigentlichen Elektrode u. der Stromzuleitung ist ein Graphitkörper angeordnet. Das Ganze wird in H₂ oder Vakuum bei 1000° geglüht. — Bei einer anderen Ausführung wird zwischen Graphitblock u. Elektrode eine Zwischenschicht aus einer Mischung von Fe u. Kohle eingefügt, u. zwar in einem Mischungsverhältnis, welches nahe am eutekt. Punkt des Fe liegt (ca. 4,3% Kohlegeh.). (A. P. 2 083 402 vom 25/10. 1935, ausg. 8/6. 1937.)

ROEDER.

Harold Miller, London, *Kathodenstrahlröhre zum Fernsehen*. Es wird vorgeschlagen, zur Erzielung günstiger Wirkungen dem photoakt. Material des Schirmes Zn-Selenid beizugeben. Beispiel für die Herst. des Schirmes: Eine Isolierplatte, z. B. aus Glimmer, wird mit einer metall. Schicht bedeckt, z. B. mit Pt durch Kathodenerstäubung, mit sogenanntem fl. Ag (einer Suspension von koll. Au u. koll. Pd in einem verdampfbaren Stoff, z. B. Lavendelöl) oder mit Ni, abwechselnd mit einer dünnen Schicht Au. (E. P. 463 297 vom 24/9. 1935, ausg. 22/4. 1937.)

ROEDER.

Radioakt.-Ges. D. S. Loewe, Berlin, *Fernsehröhre* mit photoelektr. Elektrode, die durch Oxydation u. nachfolgende Sensibilisierung, z. B. mittels Cs, hergestellt ist, u. mit einem metall. Wandbelag. Zur Verhinderung der Oxydation des Wandbelages während der Sensibilisierung der Photokathode besteht der Wandbelag aus einem nichtoxydierenden Edelmetall, z. B. Pt. (Aust. P. 102 010 vom 7/11. 1936, ausg. 7/10. 1937. D. Prior. 9/11. 1935.)

ROEDER.

B-L Electric Mfg. Co., übert. von: **Carl E. Peters**, St. Louis, Mo., V. St. A., *Trockengleichrichter*. Er besteht aus einer, z. B. durch Erhitzung von Cu-Platten in S-Pulver erhaltenen CuS-Elektrode, die, bes. durch Eintauchen in eine Lsg. von rotem oder gelbem P in CS₂, mit einer P-Schicht versehen worden ist u. mit einem Element aus einem leichten, elektro-positiven Metall, wie Al, Zn u. vorzugsweise Mg, fest verbunden ist. Die Mg-Elektrode besitzt zweckmäßig einen kleinen Geh. an Mn u. einen dünnen Überzug aus dem gleichen Metall. Die Verb. der beiden Elektroden erfolgt bes. durch starke elektr. Erhitzung unter starkem Preßdruck. Der Gleichrichter ist sehr konstant auch bei großen Betriebspausen. (A. P. 2 097 700 vom 30/11. 1936, ausg. 2/11. 1937.)

H. WESTPHAL.

Standard Telephones & Cables Ltd., und **Leslie James Ellison**, London, England, *Trockengleichrichter* mit einer aus CuS bestehenden Elektrode. Dem CuS ist zwecks Verhinderung seiner Umwandlung in Cu freier S, vorzugsweise zu 7%, zugesetzt. Außerdem ist die Sulfidschicht mit einer hitzebeständigen, undurchlässigen Schutzschicht, z. B. aus Asbest, überzogen, die wiederum mit einer wärmebeständigen, isolierenden Schicht aus Email, Lack oder Harz, wie Glyptalharz, bedeckt ist. (E. P. 476 250 vom 5/6. 1936, ausg. 30/12. 1937.)

H. WESTPHAL.

IV. Wasser. Abwasser.

Norman J. Howard, *Reinigung gefärbter und aggressiver Wässer*. (Vgl. C. 1938. I. 3508.) (Surveyor Munic. County Engr. 93. 425—26. 18/3. 1938. Toronto, Filtration Plant.)

MANZ.

Charles D. Yaffe, *Reinigung mit Eisenchlorid in El Paso*. Inhaltlich ident. mit der C. 1938. I. 1418 referierten Arbeit. (Water Works Sewerage **84**. 409—12. Nov. 1937. El Paso, Texas.) MANZ.

G. Windschild, *Beitrag zur Verwertung städtischer Abwässer*. Hinweis auf die Verwendung von Feinsiebtrommeln mit Abblasung der aus dem Abwasser gehobenen Rückstände zur Gewinnung von Fäkaldünger. (Techn. Gemeindebl. **41**. 56—58. 10/3. 1938. Cossebaude bei Dresden.) MANZ.

W. F. Posstnikow, A. A. Asstaschewa und T. I. Kunin, *Laboratoriumsuntersuchung einiger Verfahren zur Reinigung der Abwässer bei der Darstellung von Natriumsulfid*. Vff. untersuchen die optimalen Bedingungen der Reinigung von Na₂S-Abwässern. Bei der Oxydation von Lsgg. mit 0,7—3% Na₂S werden die besten Ergebnisse erhalten mit verd. Lsgg., bei höherer Temp., bei größerer Luftgeschwindigkeit u. in Ggw. von Katalysatoren (CuSO₄, FeSO₄); Rk.-Prodd. sind Na₂S₂O₃, Na₂SO₃ u. Na₂SO₄. Bei der Reinigung mit Rauchgasen ist die Carbonisierungsgeschwindigkeit der CO₂-Menge proportional; günstig wirken Temp.-Erhöhung u. Zusatz von Luft zu den Rauchgasen; bei geeigneten Bedingungen ermöglicht das Verf. quantitative Reinigung. Von chem. Verf. ist am besten geeignet die Behandlung mit Chlorkalk; bei Behandlung mit Cl₂-W. wird ungenügende Reinigung erzielt u. starke H₂S-Entw. beobachtet; gute Ergebnisse werden auch mit FeSO₄ erzielt. (Chem. J. Ser. B. J. angew. Chem. [russ.: Chimitscheski Shurnal. Sser. B. Shurnal prikladnoi Chimii] **10**. 639—51. April 1937. Iwanowo, Chem.-technol. Inst., Labor. f. Technologie anorgan. Stoffe.) R. K. MÜLLER.

F. W. Klingstedt, *Die Bestimmung des Schwefelgehalts in organischen Stoffen*. 1—5 g der Probe (Sägemehl, sulfit. Holz usw.) werden in einem kurzhalsigen 200-ccm-KJELDAHL-Kolben mit 5—10 ccm konz. HNO₃ befeuchtet u. mit 0,5—1 g S-freiem MgO u. 15—20 ccm rauchender HNO₃ aufgeschlossen. Nach 2—4-std. schwachem Erwärmen wird die Lsg. trocken gedampft, der Rückstand erhitzt, nach Zusatz von 10 ccm konz. HCl nochmals trocken gedampft, in verd. HCl gelöst, filtriert u. S in üblicher Weise als BaSO₄ bestimmt. HClO₄ beschleunigt den Aufschluß, wird aber wegen der Explosionsgefahr nicht empfohlen. — Das Verf. eignet sich auch zur S-Best. in Abwässern von Holzschleifereien u. Sulfitzellstoffabriken. (Z. analyt. Chem. **112**. 101—03. 1938. Abo, Finnland, Holzchem. Inst. der Akademie.) ECKSTEIN.

Hilding Bergström und K. G. Trobeck, *Bestimmung der Harzsäuremengen im Abwasser von Sulfatzellstoffabriken*. Da auch bei Luftabschluß u. bei niedriger Temp. eine Abnahme des Harzsäuregeh. bei Aufbewahrung stattfindet, müssen die Wässer sofort untersucht werden. Die Best. erfolgt colorimetr. nach der Chlorsulfonsäuremethode. (Svensk Papperstidn. **40**. 554—55. 30/11. 1937. Stockholm, Verkohlungslabor.) E. MAY.

—, *Methode zur Bestimmung von Harzsäuren im Abwasser von Sulfatzellstoffabriken*. (Vgl. vorst. Ref.) Nach vorhergegangener annähernder Best. wird eine Probe entnommen, die ca. 1 mg Harzsäuren enthält. Diese wird mit HCl (10%) angesäuert, mit CHCl₃ quantitativ ausgeschüttelt, die gesammelten Extrakte eingedampft, der Rückstand wieder in CHCl₃ gelöst u. mit 2 ccm einer Lsg. von 1 Chlorsulfonsäure in 4 CHCl₃ gemischt. Die entstehende Rotfärbung wird mit bereitgestellten, farbenbeständigen Vgl.-Lsgg. colorimetr. untersucht. (Svensk Papperstidn. **40**. 576. 15/12. 1937. Stockholm, Verkohlungslabor.) E. MAYER.

I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges., Frankfurt a. A., *Entfernen von Phenol aus Abwässern*, bes. von Kokereien, Schwel- u. Hydrierungsanlagen, durch Extraktion mit Lösungsmitteln nach vorangegangener Entfernung der öligen u. suspendierten festen Stoffe. Z. B. wird Abwasser aus einer Kohlehydrierungsanlage mit *Trikresylphosphat* verrührt u. dann durch *akt. Kohle* geleitet. Dabei werden alle Stoffe, die eine Emulsionsbildg. verursachen können, aus dem W. entfernt, das anschließend in üblicher Weise mittels Lösungsmittel entphenolisiert wird. (F. P. **823 623** vom 26/6. 1937, ausg. 24/1. 1938. D. Prior. 9/7. 1936.) M. F. MÜLLER.

I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges., Frankfurt a. M., *Reinigung von Trikesylphosphat*, das zur Entphenolierung von Wässern gedient hat. Man entfernt die Hauptmenge der suspendierten öligen oder festen Stoffe durch Filtrieren, Zentrifugieren usw., den Rest durch Behandeln mit konz. H₂SO₄. (Belg. P. **422 310** vom 26/6. 1937, Auszug veröff. 21/12. 1937.) NOUVEL.

I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges., Deutschland, *Reinigung von Phenolen*. Rohphenole, die z. B. aus Abwasser erhalten sind, werden von N- u. S-haltigen Verb. durch Behandlung mit H₂SO₄ u. anschließende Dest. befreit. Z. B. wird ein Phenolöl,

das 90% Phenole, 0,95% N u. 0,09% S enthält, mit $\frac{1}{5}$ seines Gewichtes 50%ig. H_2SO_4 auf 90° erwärmt. Dann dest. man im Vakuum bei 98°. Man erhält in 80%ig. Ausbeute eine Phenolfraction, die weniger als 0,05% N u. S enthält. (F. P. 48 444 vom 5/5. 1937, ausg. 3/2. 1938. D. Prior. 6/5. 1936. Zus. zu F. P. 732 698; C. 1933 I. 167.)

NOUVEL.

Vom Wasser. Jahrbücher f. Wasserchemie u. Wasserreinigungstechnik. General-Register zu den Bdn. 1—12. Bearb. v. Ludwig Werner Haase. Berlin: Verl. Chemie. 1938. (99 S.) gr. 8°. M. 10.—.

V. Anorganische Industrie.

I. Je. Adadurov, Zur Abhandlung von W. F. Posstnikow, T. I. Kunin, A. A. Asstaschewa: „Über die kontaktierende Fähigkeit des Chromoxyds zur Oxydation von SO_2 zu SO_3 .“ Vf. weist auf Unstimmigkeiten in der Berechnungsweise der Ausbeuten u. auf das Bestehen von nichtstabilen Katalysatoren bei der von POSSTNIKOW, KUNIN u. ASSTASCHewa (C. 1938. I. 3880) durchgeführten Arbeit hin. (Chem. J. Ser. B. J. angew. Chem. [russ.: Chimitscheski Shurnal. Sser. B. Shurnal prikladnoi Chimii] 10. 470—71. 1937. Charkow, KIROW-Inst. f. chem. Technologie.)

KLEVER.

I. Je. Adadurov, A. N. Zeitlin und T. L. Fomitschewa, Die Verwendung von Vorkatalysatoren bei der Kontaktschwefelsäurefabrikation. (Vgl. C. 1936. II. 3164.) Um bei der SO_2 -Oxydation den Pt-Kontakt vor As-Vergiftung zu schützen, kann man einen „Vorkontakt“ anwenden, der die Oxydation von As_2O_3 zu nicht flüchtigem, am Vorkontakt haftendem As_2O_5 bewirkt. Vff. empfehlen hierfür ein Gemisch $MnO_2 \cdot CuO$, dessen Wirksamkeit durch Zusätze von CoO , BeO oder SiO_2 verstärkt werden kann. Mit Raumgeschwindigkeiten von 700 u. mehr kann 100%ig. Umwandlung von As_2O_3 erzielt werden (Tempp. um 350—360° am Kontakt). In Ggw. von SO_2 behält der mit BeO (10%) oder mit CoO (10%) aktivierte Kontakt seine mit As_2O_3 -Luftgemisch ermittelte Wrkg., während der mit SiO_2 (50%) aktivierte Kontakt, der ohne SO_2 die beste Wrkg. zeigt, in Ggw. von SO_2 sehr rasch abklingt. Nach Aufnahme von ca. 10% seines Eigengewichts an As_2O_5 muß der Vorkontakt regeneriert werden, was mit Alkaliwäsche (15%ig. KOH) ohne Schädigung der mechan. Festigkeit u. Aktivität gelingt; die Lauge wird anschließend mit $Ca(OH)_2$ behandelt, wobei As_2O_5 quantitativ als $Ca_3(AsO_4)_2$ gefällt wird; NaOH ist zur Regenerierung nicht geeignet, da infolge unvollständiger Auswaschung des As_2O_5 die Aktivität des Vorkontakts nicht wiederhergestellt wird. Durch genügende Schichtlänge des Vorkontakts oder dessen Aufteilung in zwei Schichten kann in jedem Falle 100%ig. Umwandlung von As_2O_3 in As_2O_5 erzielt werden. (Chem. J. Ser. B. J. angew. Chem. [russ.: Chimitscheski Shurnal. Sser. B. Shurnal prikladnoi Chimii] 10. 807—20. Mai 1937. Charkow, Chem.-technolog. Inst., Katalyselabor.)

R. K. MÜLLER.

N. V. Industriele Maatschappij v. Noury & van der Lande, Holland, Herstellung von H_2O_2 aus geeigneten Lsgg., z. B. einer Lsg. von 200 g Ammoniumsulfat u. 300 g H_2SO_4 im Liter, durch Erwärmen mittels Hochfrequenzströmen. 1200 Volt. 100 Millionen Perioden. Vorrichtung. 2 konzentr. Quarzröhren, die innere Röhre mit Cu-Belag. (F. P. 824 905 vom 29/7. 1937, ausg. 18/2. 1938. Holl. Prior. 14/8. 1936.)

BRAUNS.

I. G. Farbenindustrie, Frankfurt a. M. (Erfinder: Hans Dohse, Dortmund-Eving, und Rudolf Pätsch, Ludwigshafen), Reinigung von Chlor unter Überführung des vorhandenen H_2 in HCl mittels stiller elektr. Entladungen, dad. gek., daß man die stille elektr. Entladung bei Tempp. oberhalb 30, zweckmäßig 50—100° einwirken läßt. — Elektrodenabstand unter 5 mm. Wechselstrom von mindestens 70, zweckmäßig mehreren hundert Perioden je Sekunde. (D. R. P. 658 149 Kl. 12i vom 30/8. 1936, ausg. 23/3. 1938.)

BRAUNS.

Pedro Sanchez, Habana, Cuba, Herstellung von stabilen Lösungen unterchloriger Säure. Durch Zusatz einer Säuremenge zu einer beliebigen Kalklsg. in W., die einen Nd. hervorruft. Während der Nd. noch in Suspension ist, wird Cl eingeleitet. Nach Absetzen des Nd. wird die stabile Lsg. unterchloriger Säure abfiltriert. (A. P. 2 111 194 vom 12/1. 1934, ausg. 15/3. 1938.)

BRAUNS.

Jacob Rosin, Frankreich, Herstellung wässriger Lösungen mit Eigenschaften des „Eau de Javel“. Die Lsg. der chlorhaltigen Stoffe, wie Hypochlorite, Chlorkalk

(z. B. Perchlaron, Caporit u. a.) wird durch Zusatz von Monochloressigsäure beschleunigt. (F. P. 824 675 vom 27/10. 1936, ausg. 11/2. 1938.) BRAUNS.

Solvay Process Co., übert. von: **Atmospheric Nitrogen Corp.**, New York, N. Y., und **Mayor Farthing Fogler**, Petersburg, Va., V. St. A., *Herstellung von HNO₃* durch Zusammenwirken von O₂, W. u. einer ungenügenden Menge fl. Stickstofftetroxyd bei 5 at u. 30–50°. (Can. P. 370 791 vom 6/2. 1934, Auszug veröff. 28/12. 1937.) BRAUNS.

E. R. Squibb & Sons, New York, übert. von: **Frantz F. Berg**, Floral Park, N. Y., V. St. A., *Reinigen von Borsäure*. Techn. Borsäure wird in Ggw. geringer Mengen (0,05%) starker Säuren (HCl, H₂SO₄) umkristallisiert. (A. P. 2 113 248 vom 27/11. 1927, ausg. 5/4. 1938.) MÖLLERING.

Tadeusz Kuczyński, Lemberg, Polen, *Verarbeitung von Sylvinit zu Nitraten*, dad. gek., daß man zu der mit KNO₃, NaCl u. NH₄Cl gesätt. Lsg. gemahlene Sylvinit zusetzt u. eine mit NaNO₃, NH₄NO₃ u. NH₄Cl gesätt. Lsg. so lange einführt, bis das KCl in KNO₃ übergegangen ist, welches nach bekannter Art abgetrennt wird, die zurückgebliebene Suspension mit NH₄NO₃ versetzt, bis NaNO₃ in Gestalt von großen Krystallen ausfällt, diese nach bekannter Art trennt u. zuletzt das NH₄Cl abfiltriert, während die Endlaugen wieder in den Prozeß zurückwandern. Die Umsetzung erfolgt nicht isotherm, sondern bei abwechselnd höherer u. niedrigerer Temperatur. (Poln. P. 25 519 vom 20/6. 1936, ausg. 6/12. 1937. Zus. zu Poln. P. 24 870; C. 1938. I. 3513.) KAUTZ.

Hughes-Mitchell Processes, Incorp., Denver, Col., übert. von: **Thomas A. Mitchell**, Torrance, Cal., V. St. A., *Metallverbindungen aus Sulfidzerzen*. Geröstete Sulfidzerze werden mit HCl, Cl₂ oder FeCl₃ behandelt, einer weiteren Oxydation unterworfen u. dann mit konz. H₂SO₄ oder SO₃ oder SO₂ u. O₂ behandelt. Die Rk.-Prodd. werden mit W. ausgelaugt. Es werden z. B. ZnSO₄, CuSO₄, PbCl₂ u. FeCl₃ gewonnen. Letzteres wird in den Prozeß zurückgeführt. (A. P. 2 094 277 vom 22/6. 1936, ausg. 28/9. 1937.) HORN.

Thomas H. Donahue und **John B. Cunningham**, Tucson, Ariz., V. St. A., *Molybdän*. Schwefelmolybdänerze werden geröstet, bis wenigstens teilweise MoO₃ entstanden ist. Das Prod. wird mit Alkalilaugen ausgelaugt. Die unreinen, z. B. noch Na₂PO₄ enthaltenden Alkalimolybdate werden mit Erdalkalimolybdaten u. dann mit Erdalkalihydroxyden behandelt. Die entstandenen Erdalkalimolybdate, z. B. CaMoO₄, werden so dann abgetrennt u. getrocknet. In ähnlicher Weise erfolgt die Gewinnung von Mo aus Wulfeniterzen. Diese werden mit einer Na₂S-Lsg. gelaugt. Die entstandene Lsg. wird mit BaMoO₄ u. dann mit BaS bzw. mit CaMoO₄ u. dann mit CaCl₂ oder mit anderen Fällungsmitteln behandelt. (A. PP. 2 096 846 vom 11/10. 1935, 2 096 847 vom 19/2. 1936, beide ausg. 26/10. 1937.) HORN.

[russ.] **N. N. Nasarow**, Die Ammoniaksynthese nach dem Casale-Verfahren. 2. erg. u. verb. Aufl. Moskau: Onti. 1938. (123 S.) 2 Rbl.

VI. Silicatchemie. Baustoffe.

K. P. Azaroff und **V. I. Savtchenko**, *Säurebeständigkeit von Emails unter hohen Drucken*. Die Säurebeständigkeit von Emails hängt von der Körnung u. der Säurekonz. ab; bei Steigerung der letzteren über 5% (H₂SO₄) tritt indessen nur noch eine unwesentliche Korrosionszunahme ein. Bei Drucksteigerung nimmt die Korrosion im allg. schnell bis zu 5 u. langsamer von 5–10 at zu. Darüber hinaus ist die Korrosionssteigerung noch langsamer. Das Widerstandsvermögen eines Emails bei n. Druck ist nicht mit dem Verh. des Emails bei erhöhtem Druck identisch. Auch die chem. Zus. des Emails ist von Einfl. auf das Verh. bei Säureeinw. u. Druckerwendung. Bes. die Gehh. an B₂O₃, SiO₂, F, Al₂O₃ spielen in dieser Beziehung eine bestimmende Rolle. (Céram., Verrerie, Emaillerie 6. 41–51. Febr. 1938. Glawnutiz, Zentral-Email-labor.) PLATZMANN.

Niuta Winter-Klein, *Die Ursachen und Wirkungen der Glashärtung*. II. (I. vgl. C. 1937. I. 2844.) Inhaltlich ident. mit der C. 1937. II. 2240 referierten Arbeit. (Rev. Opt. théor. instrument. 16. 361–85. 1937. Paris, Inst. d'Optique théorique et appliquée.) GOTTFRIED.

K. Fuwa, *Untersuchung einer Reihe von durch schwefelhaltige Stoffe gefärbten Gläsern*. IV. *Färben von Gläsern durch Schwefel und Kohlenstoff*. (III. vgl. C. 1938. I. 688.) Vf. stellt sich gewöhnliche Soda-Kalk-Kieselsäuregläser her, zu denen 0,05, 0,1 u. 0,2% C

zusammen mit wechselnden Mengen S (0,02—1,0%) zugesetzt wurden, u. bestimmt den Geh. an sulfid. S, die Farbe des Glases u. die Lichtdurchlässigkeitskurven. Ein günstiger Geh. an C verleiht dem Glas eine gelblichbraune Färbung, auch wenn der Geh. an Sulfidschwefel beträchtlich klein ist. Die verschied. Farbtintensitäten in Gläsern stehen in Übereinstimmung mit den wechselnden Mengen C. (J. Soc. chem. Ind., Japan [Suppl.] 40. 169 B—170 B. Mai 1937. [Nach engl. Ausz. ref.]) STEGMAIER.

K. Fuwa, *Untersuchung einer Reihe von durch schwefelhaltige Stoffe gefärbten Gläsern*. V. (IV. vgl. vorst. Ref.) An drei Schmelzreihen, enthaltend Na₂S bzw. BaS oder ZnS wird gezeigt, daß die Gläser ohne Zusatz von Red.-Mittel farblos bleiben. Red.-Mittel wie C, Al, Mg oder Zn bewirken eine gelbe bis rotorange Färbung. (J. Soc. chem. Ind., Japan [Suppl.] 40. 299 B—300 B. Aug. 1937. Tokyo Electric Co., Res. Labor. [Nach engl. Ausz. ref.]) SCHÜTZ.

F. H. Clews, H. H. Macey und G. R. Rigby, *Über einige Eigenschaften des Tons*. An Hand des vorliegenden Schrifttums wird eine Übersicht über den gegenwärtigen Stand der physikal. Chemie des Tons gegeben: Tonminerale; Trocknung, Plastizität u. koll. Natur des Tons; Einw. von Wärme auf Tone. (Chem. and Ind. [London] 57. 221—27. 5/3. 1938. Brit. Refractories Res. Ass.) PLATZMANN.

R. A. Telford, *Zerkleinerung, Mahlung und Aufbereitung von Ton*. Krit. Erörterung des gesamten Aufbereitungsprozesses bis zur fertigen Verformung u. Trocknung des Rohziegels. (Claycraft 11. 331—35. April 1938.) PLATZMANN.

—, *Einige Verunreinigungsursachen bei Töpferwaren*. Eisenverunreinigungen sind die Hauptursache für Betriebsstörungen u. unerwünschten Ausfall des Fabrikats. Eisen kann nicht nur aus den Rohstoffen (FeS₂, FeCO₃, Fe₂O₃) stammen, sondern auch im Betrieb durch Unachtsamkeit in die M. geraten. Weiter können Rost von Maschinenteilen u. mechan. Abnutzung der Maschinen unerwünschte Eisenbestandteile in die M. bringen. Von großer Wichtigkeit ist auch die letzte Siebung, da sie meist die letzte Möglichkeit der Ausscheidung von Fremdstoffen darstellt. Ein Sieb von 120 Maschen je Quadratzoll sollte nicht als zu fein angesehen werden. (Ceram. Ind. 30. 92—94. April 1938.) PLATZMANN.

R. S. Moore, *Die Wahl des richtigen Steins für isolierte Ofenwandungen*. Feuerfeste Isoliersteine werden durch Brennen aus schamotteartigen Rohstoffen mit Zellenstruktur erhalten. Sie können zwar direkt mit den Ofengasen in Berührung kommen, besitzen aber nur geringes Widerstandsvermögen gegen die Einw. von Schlacken u. gegen mechan. Beanspruchung. Dagegen sind Isoliersteine aus Diatomeenerde oder Mischungen dieser mit Schamotte bzw. Asbest noch poröser u. leichter, aber nicht so feuerfest, weshalb sie vorzugsweise als Hintermauerungssteine zu verwenden sind. Entscheidend für die Verwendung der beiden Steine ist ihr Wärmespeicherungsvermögen. Bei niedriger Wärmespeicherung wie bei intermittierend betriebenen Öfen empfehlen sich die feuerfesten Isoliersteine, während bei der Gefahr des Angriffs durch Schlacken oder durch mechan. Abnutzung Schamottesteine mit einer Hintermauerung von Isoliersteinen aus Diatomeenerde vorzuziehen sind, da in diesem Falle hohes Wärmespeicherungsvermögen vorhanden ist u. somit sich diese Art der Isolierung für kontinuierlich betriebene Öfen empfiehlt. (Ind. Heating 5. 69—72. Jan. 1938. Pittsburgh, Pa., Harbison-Walker Refractories Co.) PLATZMANN.

Reinhard Fehling, *Der Angriff von Kohlschlacke auf feuerfeste Steine*. Bei der Erörterung der Bedingungen des Schlackenangriffs als Oberflächenrk. ergeben sich folgende Probleme: 1. Welche Mengen der Grundstoffe feuerfester Steine sind in bestimmten Schlacken löslich? 2. Unter welchen Bedingungen erreicht die Löslichkeit der Steine ihren günstigsten Wert? 3. In welchem Umfange wird der Schlackenangriff durch die Hohlräumigkeit der Steine gefördert? 4. Wie groß ist die Fließgeschwindigkeit u. die Schichtstärke von Schlacke an geneigten Wänden? 5. In welcher Weise beeinflussen die hydrodynam. Bedingungen den Lsg.-Vorgang? 6. Wie groß ist der Einfl. der Temp.? 7. Welchen Einfl. besitzen Feuerraumbelastung, Aschengeh. u. Schlackenzufuhr zur Wand auf den Angriff? Vf. gibt in schemat. Form ein Bild dieser Zusammenhänge. Die Wege, die sich zur Bekämpfung des Schlackenangriffs darbieten, müssen ihre prakt. Auswertung in der Änderung der bisher üblichen Prüfverf. finden. Es muß die Best. der Löslichkeit eines bestimmten Steins in einer bestimmten Schlacke u. weiter die Best. der Schlackenlöslichkeit gefördert werden. (Feuerungstechn. 26. 33—35. 65 bis 73. 15/3. 1938. Berlin, Techn. Hochsch., Fakultät f. allg. Wissensch.) PLATZMANN.

E. Rowden und A. T. Green, *Die Einwirkung von Kohlenwasserstoffgasen auf feuerfeste Stoffe*. I. Eine vorläufige Untersuchung des Einflusses von Methan auf feuer-

feste Stoffe. Wenn CH_4 bei 795° langsam über Schamottesteine hinwegstreicht (0,008 cm/sec), so erfolgt innerhalb von 67 Stdn. Zerstörung der Steine, während Silicasteine unversehrt bleiben u. nur verfärbt werden. Die Verfärbung beruht offenbar auf Kohlenstoff, da beim Erhitzen in einer oxydierenden Atmosphäre die Probekörper in ihre ursprüngliche, unbehandelte Verfassung zurückkehren. Bei Unters. der zerstörten Schamottesteine fanden sich Kohlenstoffflecke in den zerbrochenen Oberflächen. Diese bilden sich offenbar dort, wo ursprünglich Eisenflecke waren; sie können die Ursache der Zerstörung sein wie im Falle des Angriffs von Kohlenstoffmonoxyd. Beim Erhitzen der zerstörten Stücke in einer oxydierenden Atmosphäre glühten diese schwarzen Flecke zunächst auf u. hinterließen dann rotbraune Flecken von Eisenoxyd. An den zerstörten Proben fand sich eine große Menge von rußähnlichem Material, das aus einer Mischung von einer Eisenverb. u. Kohlenstoff sowie Spuren von Carbid bestand; die Mischung war stark magnetisch. Bei Methanbehandlung bis zu $37\frac{1}{2}$ Stdn. erfolgte nur Verfärbung der Proben. Bei Beschleunigung der Gasgeschwindigkeit um 25% begann nach $49\frac{1}{2}$ Stdn. eine lebhaftere Rk. ($\text{CH}_4 \rightleftharpoons \text{C} + 2\text{H}_2$). Die Rk. verläuft demnach anfangs langsam, um im späteren Stadium eine möglicherweise katalyt. Beschleunigung zu erfahren. (Trans. ceram. Soc. **37**. 75—99. März 1938. Brit. Refractories Res. Ass.)

PLATZMANN.

Harry Schreiber, *Konservierung des Mauerwerks von Kesseln.* (Vgl. C. 1937. II. 4121.) Um das Mauerwerk u. bes. die Fugen vor Korrosion durch Hitze, Stichflammen u. Auflösung von SiO_2 zu schützen, muß eine Schutzschicht angewandt werden, welche bis etwa 1100° hitzebeständig u. feinkörnig ist u. denselben Ausdehnungskoeff. wie die Schamottesteine besitzt. Es wird bei kleinem S-Geh. des Brennstoffes das Bindemittel *Dura-Stiz* (I) mit dem Magerungsmittel *Steel-Veneer* u. bei mehr als 2% S-Geh. I mit dem Magerungsmittel *Kefrakto* empfohlen. Ein bereits fertiges Gemisch kommt unter dem Namen *Boiler-Patch* in den Handel. (Gaz. Cukrownicza **82** (45). 178—80. 1938.)

KAUTZ.

Shoichiro Nagai, *Untersuchungen über die Verwertung von Abfallgips als Mörtel.* II. (I. vgl. C. 1938. I. 3960.) Wasserfreier Gips, der bei der Herst. von HF erhalten wird, besitzt zunächst keinen Wert. Es wurde versucht, diesen Gips in Di- u. Semihydrat umzuwandeln. Solches wurde bewirkt, indem der anfallende pulverförmige wasserfreie Gips in Alaunlg., KHSO_4 -Lsg. oder verschied. Sulfatlsgg. mit oder ohne H_2SO_4 -Zusatz gebracht wurde. Indessen war die Umwandlung nur sehr langsam u. geringfügig bei Einw. der beiden erstgenannten Verbb., sofern etwas H_2SO_4 (1,6—4,2%) zugesetzt war. Abfallgips aus der Herst. von Phosphorsäurelg. u. wasserfreier Gips aus der Herst. von HF wurden bei 400 u. 800° 1 Stde. erhitzt. Die Umwandlung in Dihydrat war bei 400° besser u. für den Gips aus der Phosphorsäureherst. leichter. Weiter wurden 6 verschied. Gipsmörtel (gewöhnlicher Gipsmörtel, Formgips u. Zahngips) auf Mahlfineinheit, Abbindezeit u. Druckfestigkeit untersucht. Der Zahngips erwies sich als gutemäßig überlegen hinsichtlich schneller Erhärtung u. Festigkeit. Dieses beruhte offenbar darauf, daß der W.-Anspruch zur Erreichung der Normalkonsistenz nur 28—30 statt 55—70% betrug. Verschied. Arten von gebranntem Gips wurden endlich hinsichtlich ihrer Festigkeiten nach 3, 7 u. 28 Tagen durch Anrühren mit W. zur Normalkonsistenz untersucht. Das Calcinieren des Gipses geschah wie folgt: 1. 170 — 200° , 2. 300° , 3. 500° , 4. 800° u. 5. 1000° . Das Anrühren erfolgt mit u. ohne Zusatz von 2% Alaun oder KHSO_4 . Nr. 1 erhärtete schnell ohne Zusatz eines Beschleunigungsmittels, doch waren Nr. 3 u. 5 von überlegener Erhärtungsenergie, wenn sie mit 2%ig. Lsgg. von Alaun oder KHSO_4 angemacht wurden. Die Festigkeiten dieser totgebrannten Gipse mit Zusatz von 2% Sulfatbeschleunigern waren nach 7 u. 28 Tagen höher als die des Zahngipses; letzterer lieferte hingegen bessere Frühfestigkeiten. (J. Soc. chem. Ind., Japan [Suppl.] **41**. 30 B. Febr. 1938. Tokio, Univ. Inst. of Silicate Ind. [Nach engl. Ausz. ref.]

PLATZMANN.

Hans Hecht, *Festigkeitsprüfungen an Ziegeleierzeugnissen auf dem Werk.* Vf. zeigt, daß die Druckfestigkeitsvorschriften für Mauerziegel nach DIN 105 verbesserungsbedürftig sind, da schwere Prüfmaschinen notwendig sind u. der verwendete Mörtel das Ergebnis beeinflußt. Auch ergibt sich keine Parallele im Ergebnis, wenn Würfel oder Zylinder als Prüfkörper Verwendung finden. Als geeigneter wird die Biegefestigkeitsprüfung in Vorschlag gebracht. (Tonind.-Ztg. **62**. 325—27. 338—40. 14/4. 1938. Chem. Labor. f. Tonind.)

PLATZMANN.

W. Pickel, *Die Prüfung der Eigenfestigkeit von Kies.* Kiese wurden in Anlehnung an DIN-DVM 2109 (Widerstandsfähigkeit von Schotter gegen Schlag u. Druck) ge-

prüft. Es wurden Druckvers. vorgenommen u. Vergleiche mit doppelt gebrochenem Basaltplätt (10—30 mm) durchgeführt. Die Ergebnisse wurden nach ABRAMS u. ROTHFUCHS mit Hilfe der Feinheitzahl ausgewertet. Setzt man die Widerstandsfähigkeit eines Zuschlagstoffes mit 100 ein, so lassen sich für die Zertrümmerungsgrade anderer Zuschlagstoffe Verhältniszahlen gewinnen, die als Gütezahlen für die Bewertung der Eigenfestigkeiten von Kiesen herabgezogen werden können. Widerstandsfähigkeit u. Zertrümmerungsgrad stehen im umgekehrten Verhältnis zueinander. Im vorliegenden Falle wurde die Widerstandsfähigkeit des Basaltplättes mit 100 eingesetzt. Der Druck betrug 40 t. (Betonstraße 13. 76—80. April 1938.) PLATZMANN.

General Electric Co., Schenectady, N. Y., V. St. A., übert. von: **Karl Duldner** und **Roman Wadelka**, Wien, *Herstellen von diffuses Licht ergebenden Gläsern*, bes. Glühlampenkolben, wobei auf die undurchsichtig zu machenden Glasteile gepulvertes Glas, das einen 40—70° niedrigeren Erweichungspunkt als das zu verzierende Glas besitzt, aufgebracht u. eingebrannt wird. (A. P. 2110117 vom 26/6. 1937, ausg. 1/3. 1938. Oe. Prior. 9/1. 1937.) KARMAUS.

N. V. Philips' Gloeilampenfabrieken, Eindhoven, Holland, *Aufbringen von lumineszierenden Stoffen auf Glas*, wobei die Glasoberfläche zunächst angeätzt wird, u. dann darauf diese Stoffe aufgedruckt werden. (Holl. P. 42799 vom 12/3. 1936, ausg. 15/3. 1938. E. Prior. 12/3. 1935.) KARMAUS.

N. V. Mij. tot Beheer en Exploitatie van Octrooien, Haag, Holland, *Faserbänder aus Glas oder dergleichen*. Die Fasern werden von ihrer Entstehungsstelle zunächst in bekannter Weise zu einer Unterlage geführt u. auf dieser in Form einer Matte abgelagert. Aus dieser wird alsdann ein Faserbund in Form eines Bandes gezogen. Hierbei wird auf die Fasern eine Kraft ausgeübt, die sie an der Unterlage etwas andrückt, so daß beim Abziehen des Bandes eine Parallelstreckung der Fasern bewirkt wird. In gleicher Weise lassen sich *Celluloseacetat, Zucker, Harz, „Vinolit“* u. *Gummi* verarbeiten. Damit die Fasern nicht durch Reibung aneinander haften u. die Bldg. des Bandes erleichtert wird, wird gleichzeitig mit der Zuführung der Fasern auf die Unterlage ein fett- oder ölhaltiger Stoff als Fl. oder in Dampfform auf die Fasern gebracht, so daß diese glatt werden. (N. P. 58851 vom 28/11. 1936, ausg. 17/1. 1938. A. Prior. 29/11. 1935.) DREWS.

Soc. An. des Manufactures des Glaces et Produits Chimiques des Saint-Gobain, Chauny & Cirey, Paris, *Herstellen von Glasfäden*, wobei die geschmolzene Glasmasse auf 1200—1600° erhitzt wird, viele Fäden aus verschied. Düsen austreten, sofort durch Anblasen von Luft stark abgekühlt werden, die verschied. Fäden zu einem Strang verdreht werden u. dieser Strang auf einer Rolle aufgerollt wird. — Vorrichtung. (F. P. 822336 vom 28/5. 1937, ausg. 28/12. 1937. A. Prior. 28/5. u. 24/7. 1936.) KARM.

Soc. An. des Manufactures des Glaces et Produits Chimiques de Saint-Gobain, Chauny & Cirey, Paris, *Herstellen von Glasfäden*, wobei das Glasgemenge in einem aus Pt oder Graphit bestehenden Schmelzgefäß durch Gas oder elektr. geschmolzen wird. Das Schmelzgefäß ist trichterförmig gebaut u. im Boden befinden sich 2 Reihen von aus einer Pt-Rh-Legierung bestehenden Austrittsöffnungen für die Glasfäden. — Vorrichtung. (F. P. 823535 vom 24/6. 1937, ausg. 21/1. 1938. Holl. Prior. 24/6. 1936.) KARMAUS.

Comptoir des Textiles Artificiels, Robert Salomon und Auguste Louis Marie Antoine Rouy, alle Paris, *Herstellen von Glasfäden*, wobei die aus einer Düse eines elektr. beheizten Ofens austretenden Fäden auf eine durch einen Elektromotor angetriebene Welle aufgewickelt werden. Durch Ändern der Glasfadenaustrittstemp. u. der Umdrehungsgeschwindigkeit der Welle läßt sich die Fadenstärke regeln. Es werden Fäden von weniger als $\frac{5}{1000}$ mm Stärke erhalten. (E. P. 478334 vom 8/4. 1936, ausg. 17/2. 1938. F. Prior. 9/4. 1935.) KARMAUS.

Owens-Illinois Glass Co., Toledo, übert. von: **Hugh M. Bone** und **Robert C. Williams**, Columbus, O., V. St. A., *Überziehen von Glaswollfasern* mit einer Öl-W.-Emulsion, wobei z. B. eine Mischung von 18,5 (%) Stearinsäure, 24,5 Leichtmineralöl, 9,8 Paraffinwachs, 4,0 NH₄OH von 26° Bé u. 43,2 W. verwendet wird. (A. P. 2107284 vom 20/2. 1936, ausg. 8/2. 1938.) KARMAUS.

Soc. An. des Manufactures des Glaces et Produits Chimiques de Saint-Gobain, Chauny & Cirey, Paris, *Herstellung von Isolierkörpern aus Glasgespinnstfasern*, wobei die Glasgespinnstfasern mit Klebemitteln, bes. Gummilsg., vollständig überzogen, was durch Hindurchleiten von vernebeltem Bindemittel durch Glasfaser-

schichten geschehen kann, u. dann zu Isolierkörpern verformt werden. (F. P. 825 572 vom 14/8. 1937, ausg. 7/3. 1938. D. Priorr. 14/8. u. 19/11. 1936.) KARMAUS.

General Electric Co. Ltd., London, übert. von: **Robert Leonard Breadner** und **Eric John Guttridge**, beide Wembley, *Verbinden von Glas mit Metall*, wobei die Glasoberfläche mit Ni überzogen wird, das unter Erwärmen eingebrannt wird u. sich dabei zu NiO oxydiert. Das gebildete NiO wirkt beim Verschmelzen mit Metallen, bes. mit Cu, als guthaftende Zwischenschicht. (E. P. 476 602 vom 8/6. 1936, ausg. 6/1. 1938.) KARMAUS.

British Thomson-Houston Co., Ltd., London, *Zum Verschmelzen mit Metall geeignetes Glas*, das einen Transformationspunkt von 425° besitzt u. 52—64 (‰) SiO₂, 29—40 B₂O₃, 2—7 Na₂O, K₂O u. oder Li₂O u./oder 0—5 Al₂O₃ enthält. (E. P. 481 067 vom 19/5. 1937, ausg. 31/3. 1938.) KARMAUS.

General Electric Co., Ltd., London, übert. von: **Norman Leslie Harris** und **John Walter Ryde**, beide Wembley, *Einschmelzen von nichtoxydierbaren Metallen in Quarz*, wobei die Metalle eine Dicke von weniger als 20 μ aufweisen u. wobei als Metall Rh verwendet wird. (E. P. 477 462 vom 30/6. 1936, ausg. 27/1. 1938.) KARMAUS.

Philipp Feldmann und **Ernst Mezey**, Budapest, *Beton* wird hergestellt, indem Zement, oder ein anderes hydraul. Bindemittel, unter Zugabe von W. mit gegerbten Hautstücken oder Hautabfällen gemischt u. dann gepreßt wird. (Ung. P. 117 244 vom 2/10. 1935, ausg. 15/11. 1937.) KÖNIG.

A. V. E. Bosshard, Brüssel, *Verkleidungsmasse für bewehrten Beton*. Als Verkleidungsmasse wird ein Zement-, Kalk- oder dgl. Mörtel benutzt, dem ein Faserstoff, wie Hobel- oder Sägespäne, Stroh, Haare oder dgl., zugesetzt ist. (Belg. P. 420 106 vom 18/2. 1937, Auszug veröff. 31/3. 1937.) HOFFMANN.

VII. Agrikulturchemie. Schädlingsbekämpfung.

P. Waguët, *Chemische Industrie und Landwirtschaft*. Sammelbericht über die Fabrikation von N-Düngern, den landwirtschaftlichen Wert der N-Dünger. Spezielles über Kalkstickstoff. (Rev. Produits chim. Actual. sci. réun. 41. 37—40. 103—04. 31/1. 1938. Blauvais.) GRIMME.

W. Sauerlandt, *Fragen der Phosphorsäuredüngung*. Die Ausnutzung der Düngungs-P₂O₅ kann durch gewisse Kulturmaßnahmen merklich erhöht werden. Saure Böden sind zu kalken, die Düngung selbst soll durch tiefes Drillen erfolgen. Zur Erhaltung der P₂O₅ im Stallung ist dieser hoch zu stapeln. (Forschungsdienst 5. 184—97. 1938. Landsberg, Warthe.) GRIMME.

Antonin Němec, *Der Einfluß einseitiger Phosphorsäuredüngung auf das Wachstum der Fichte in Waldbaumschulen*. Die P₂O₅-Düngung wurde in Form von Superphosphat u. Thomasmehl verabreicht, u. zwar im ersten Jahr zu 1-jährigen Sämlingen in Mengen von 1,2 kg P₂O₅/100 qm, im 2. Jahr zu 2-jährigen verschulten Fichten, 0,4 kg P₂O₅ pro 100 qm. Auf Böden, welche mehr als 160 mg P₂O₅ im 1‰ig. Citronensäureauszug/kg Boden enthalten, wurde durch die P₂O₅-Düngung keine Wachstumssteigerung hervorgerufen. Auf P₂O₅-armen Böden wurde durch die einseitige P₂O₅-Düngung Wachstumssteigerung erzielt, u. zwar durch Thomasmehl in wesentlich höherem Maße als durch Superphosphat. Auf stark sauren (p_H = 3,55—3,98) u. kalkarmen (70—160 mg CaO lösl. in 10⁰‰ig. NaH₂Cl/100 g Boden) u. gleichzeitig kaliarmen Böden war einseitige Superphosphatdüngung ohne Wachstumssteigernde Wrkg.; bei ausreichendem Kaligeh. reagierten dagegen die Fichten günstig. Thomasmehl bewirkte wesentliche Wachstumssteigerungen bei günstigster Kaliversorgung; die Wrkg. war sehr gering bei Kalimangel des Bodens. Bei stark austauschsauren Böden (p_H = 3,19—3,98) hat Thomasmehl wesentlich mehr geleistet als Superphosphat. Auf schwächer austauschsauren Böden (p_H = 4,12—5,21) war die Düngewrkg. in beiden Fällen geringer. Die einseitige P-Düngung hat günstige Wrkg. auf das Wachstum der Fichtenpflanzen, wenn durch die P-Zugabe ein harmon. Verhältnis zwischen P₂O₅, K u. Ca im Sinne der LIEBIGSchen Gesetze des Minimums erreicht wird. (Sborník českoslov. Akad. Zemědělské 12. 631—41. 1937. Prag, Forstl. Forschungsanstalten.) SCHÖNFELD.

Antonin Němec, *Der Einfluß einseitiger Phosphorsäuredüngung auf die Ernährung der Fichtenpflanzen in den Waldbaumschulen*. I. *Der Einfluß der Düngung auf die Stickstoffaufnahme*. (Vgl. vorst. Ref.) Der N-Geh. der Fichtennadeln hängt bes. von der Wachstumsintensität u. der chem. Beschaffenheit des Bodens ab. Die Nadeln 3-jähriger Fichten waren vorwiegend N-reicher als die zur Verschulung verwendeten

1-jährigen Fichtensämlinge. Eine auffallende N-Zunahme der Nadel Trockensubstanz vom 1. zum 3. Jahre kann bes. bei kalkreichen Böden wahrgenommen werden; bei sauren, kalkarmen Böden tritt eher eine N-Abnahme ein. Bei einseitiger P₂O₅-Düngung zeigte sich bei N-reichen Böden eine Tendenz zur Herabsetzung des N-Geh. der Nadeln; bei den N-ärmsten Böden zeigte die P-Düngung eine Tendenz zur Förderung der N-Absorption durch die Nadeln. Bei günstiger P₂O₅-Versorgung (über 100 mg P₂O₅ im Auszuge aus 1 kg Boden mit 1%ig. Citronensäure) bewirkt einseitige P₂O₅-Düngung eine Steigerung der N-Resorption der Nadeln nur dann, wenn die relative N-Löslichkeit (% N lösl. in 1%ig. K₂SO₄-Lsg. vom Gesamt-N) verhältnismäßig hoch ist (2,98 bis 8,49%). Thomasmehl bewirkte dabei ein größeres Ansteigen der N-Resorption als Superphosphat. Bei geringer relativer N-Löslichkeit wurde durch die P₂O₅-Düngung die N-Aufnahme der Nadeln mäßig herabgesetzt. Bei P₂O₅-armen Böden hat einseitige P₂O₅-Düngung die N-Resorption der Nadeln vermindert. (Sborník českoslov. Akad. Zemedělské 12. 641—47. 1937.) SCHÖNFELD.

A. Ott, *Über die Düngung von Obstbäumen*. Sammelbericht über das Nährstoffbedürfnis der verschied. Obstbaumarten u. Erfüllung desselben durch künstliche Düngung. (Note Frutticult. 16. 19—26. Febr. 1938.) GRIMME.

M. Javillier und **O. Gaudin**, *Einfluß chemischer Düngemittel auf die Bildung physiologisch stark wirkender Substanzen*. Schrifttumsbericht. (Chim. et Ind. 39. 211 bis 224. Febr. 1938.) GRIMME.

Ctibor Blatný und **Antonin Robek**, *Über den Einfluß der Beizung mit Methylenblaulösungen auf das Wachstum der Hopfensetzlinge*. In Lsgg. von 0,1, 0,5 u. 1%₀₀ als Beize von 30 Min. Dauer angewendet, hat Methylenblau bei Hopfensetzlingen typ. stimulierend gewirkt. Die fungicide Wrkg. der Methylenblaulsgg. scheint gering zu sein. (Sborník českoslov. Akad. Zemedělské 12. 583—90. 1937.) SCHÖNFELD.

G. Stelzner, *Zur Bekämpfung der Ackerunkräuter*. Neben der mechan. Bekämpfung durch Pflügen, Eggen u. dgl. kommen vor allem Gaben von geöltem Kalkstickstoff u. Staubbkainit zur Unkrautbekämpfung in Frage. Im Original werden die wichtigsten u. verbreitetsten Ackerunkräuter behandelt. (Forschungsdienst 5. 230 bis 243. 1/3. 1938. Müncheberg, Mark.) GRIMME.

J. E. Goodman, *Beseitigung von Unkraut*. Anwendung von Chemikalien zur Unkrautvertilgung auf sek. Straßen. (Canad. Engr. 74. Nr. 9. 54—58. 1/3. 1938. Kingston, Ont.) CONSOLATI.

D. C. Geijskes, *Beobachtungen über die Fruchtspinnmilbe*. Die in der gemäßigten Zone einheim. Milbe (Metatetranychus ulmi KOCH) bevorzugt Rosaceen u. richtet bes. auf Apfelsorten u. Pflaumen großen Schaden an. Bespritzungen mit Carbolinum im Winter bewirken durch Abtötung der natürlichen Feinde der Milbe eher Schaden als Nutzen. Die Milben stechen chlorophyllreiche Blattzellen an, wobei sie wahrscheinlich beim Stich tox. Enzyme in die Zelle übertragen, die das Chlorophyll auflösen. Bekämpfung durch Spritzen im Sommer. (Tijdschr. Plantenziekten 44. 49—80. März/April 1938. Wageningen, Landw. Hochschule.) GROSZFELD.

B. Bosma, *Spinnmilbenbekämpfung auf Fruchtbäumen*. (Vgl. vorst. Ref.) Zur Bekämpfung eignen sich am besten gute Mineralöle ohne Zusatz von Carbolinum. Die Mineralöle können letzteres aber nicht in ihrer Wrkg. gegen Blattläuse ersetzen. Bordeauxbrühe hat keinerlei Wrkg. gegen die Spinnmilbe im Eizustand. Kaliforn. Brei scheint bei Anwendung im Sommer ein gutes Bekämpfungsmittel zu sein. (Tijdschr. Plantenziekten 44. 81—102. März/April 1938.) GROSZFELD.

Albert Boerger, *Erfahrungen in der Bekämpfung des Kartoffelschädling Epicauta*. Lebensbeschreibung des Schädling Epicauta adspersa Klug. Zu seiner Bekämpfung bewährten sich wiederholte Bestäubungen mit Cuprotyl. (Tropenpflanzer 41. 1—13. Jan. 1938. La Estanzuela, Uruguay.) GRIMME.

G. Haussmann, *Über die physiologische Bodenanalyse. I. Die grundlegenden Methoden in Theorie und Praxis*. Krit. Sammelbericht über die wichtigeren Methoden. Eingehend besprochen werden die Verf. von NEUBAUER, NIKLAS u. MITSCHERLICH, welche selbst während dreier Jahre durchprobiert wurden. Vf. gibt der MITSCHERLICHschen Meth. den Vorzug. (Ann. Speriment. agrar. 26. 55—94. 1937. Turin.) GRIMME.

G. Haussmann, *Über die physiologische Bodenanalyse. II. Der Wirkungswert der einzelnen Düngerelemente im Vergleich zu den Bodenfaktoren*. (I. vgl. vorst. Ref.) Bericht über eine krit. Nachprüfung der MITSCHERLICHschen Methode. (Ann. Speriment. agrar. 26. 95—113. 1937. Turin.) GRIMME.

G. Haussmann, *Über die physiologische Bodenanalyse. III. Der Pflanzenindex und die Konstanz der Wirkungsfaktoren.* (II. vgl. vorst. Ref.) Die Verss. beabsichtigen eine Klärung darüber, ob der von MITSCHERLICH als Testpflanze gewählte Hafer auch die gegebene Pflanze für wärmere Klimate ist, oder ob in genannten Gegenden vielleicht andere Pflanzen günstigere Resultate zeigten. Es zeigte sich, daß Hafer auch in wärmeren Gegenden die besten Resultate ergab. Außerdem ist er am wenigsten anfällig gegen Pilze u. a. Schädlinge u. neigt im Gefäßvers. nicht zu Wurzelschädigungen durch Überwässerung. (Ann. Speriment. agrar. 26. 115—30. 1937. Turin.) GRIMME.

G. Haussmann, *Über die physiologische Bodenanalyse. IV. Der Einfluß des Faktors Klima.* (III. vgl. vorst. Ref.) Bericht über gleichzeitig in Königsberg u. in Turin während dreier Jahre durchgeführte MITSCHERLICH-Versuche. Sie zeigten, daß der Faktor Klima keinen Einfl. auf die Konstanz der anderen Wirkungsfaktoren ausübt. (Ann. Speriment. agrar. 26. 131—43. 1937. Turin.) GRIMME.

G. Haussmann, *Über die physiologische Bodenanalyse. V. Kritische Erwägungen über das Mitscherliche Gesetz der Wirkungsfaktoren.* (IV. vgl. vorst. Ref.) Schlußbericht. Die Gesetze MITSCHERLICHs werden im allg. bestätigt. Die Meth. gibt zwar keine absol. Werte, gibt aber genügenden Aufschluß über den Nährstoffzustand u. das Nährstoffbedürfnis des Bodens. (Ann. Speriment. agrar. 26. 145—80. 1937. Turin.) GRIMME.

I. I. Gantimurov, *Zur Bestimmungsmethodik des zwei- und dreiwertigen Eisens in mit Abwässern bewässerten Böden.* Zur Best. von Fe⁺⁺ u. Fe⁺⁺⁺ in durch Abwässer irrigierten Böden schlägt Vf. vor, deren saure Extraktionen zu verwenden. Seinen Vorschlag begründet er mit der Feststellung, daß in sauren Extraktionen von Bodenproben mit 1-n. H₂SO₄ eine Red. von Fe⁺⁺⁺ zu Fe⁺⁺ nicht stattfindet. Auch dann nicht, wenn es sich um Böden handelt, die viele organ. Substanzen enthalten. Die Fe⁺⁺ u. Fe⁺⁺⁺ in den sauren Extraktionen können nach der KNECHTSchen u. jodometr. Meth. titriert werden. (Chem. J. Ser. B. J. angew. Chem. [russ.: Chimitscheski Shurnal. Sser. B. Shurnal prikladnoi Chimii] 10. 1504—13. Aug. 1937. Moskau, Ljublinsches Lab. d. Abwasserreinigungstrustes.) v. KUTEPOV.

Albizzo Curini Galletti, *Colorimetrische Bestimmung von kolloidalem Ton im Ackerboden.* 5 g Trockenboden von mm-Feinheit werden mit 50 ccm Methylenblaulsg. (1:1000) kräftig durchgeschüttelt, dann läßt man 48 Stdn. stehen, gießt die Lsg. ab u. stellt nach dem Zentrifugieren im DUBOSQUE-Colorimeter die Farbtiefe fest. Vgl. mit un behandelter Lösung. Wegen der Auswertung der Resultate sei auf das Original verwiesen. (Ann. Chim. applicata 27. 473—76. Okt. 1937. Modena.) GRIMME.

E. I. du Pont de Nemours & Co., übert. von: **Paul L. Salzberg**, Wilmington, Del., V. St. A., *Beständiges Schädlingsbekämpfungsmittel* aus einem Thiodiarylammin, wie Thiodiphenylamin (I), dem ein oxydationsverhinderndes Mittel zugesetzt wird, das gegen die Einw. der Lichtstrahlen mit kurzer Wellenlänge schützt. Hierfür geeignet sind phenolartige Verb., wie β -Naphthol oder Hydrochinon, u. aromat. Amine, wie Diphenylguanidin oder Phenyl- β -naphthylamin, Di- α -naphthylamin oder Dibiphenylamin. Ein Zusatz von 1—10% genügt, um Oxydationsbeständigkeit von I in Acetonlsg. zu erzielen, selbst wenn geringe Mengen von FeCl₃ oder andere als Katalysator wirkende Stoffe, wie AlCl₃ oder J, in der Lsg. vorhanden sind. (A. P. 2 112 331 vom 6/1. 1936, ausg. 29/3. 1938.) GRÄGER.

Antoine Louis Émile Marion, Frankreich, *Herstellung von leicht emulgierbaren Mitteln.* Die für Spritzbrühen z. B. zu verwendenden Cu-, Pb- oder As-Verb. werden mit einem Trägerstoff, wie Kaolin, Talkum, CaCO₃, koll. Ton, z. B. Bentonit, oder ein Gemisch von CaO u. Bentonit oder organ. Koll., wie Pflanzenschleimstoffe, zusammen mit W. angerührt. Die erhaltene Paste wird getrocknet u. fein vermahlen. Das Pulver kann zum Verstäuben oder zur Herst. der Spritzbrühen verwendet werden. Bei der Herst. von Anstrichfarben oder Verputzmassen kann man in gleicher Weise verfahren. (F. P. 820 343 vom 8/4. 1937, ausg. 9/11. 1937.) GRÄGER.

E. I. du Pont de Nemours & Co., übert. von: **Euclid W. Bousquet**, Wilmington, und **Paul L. Salzberg**, Edge Moor, Del., V. St. A., *Fliegenspritzmittel*, bestehend aus aliph. Estern der Formel (CNS)-R, in der R ein aliph. Rest mit mindestens 6 C-Atomen ist, oder deren Gemischen, die ein Mol.-Gew., bzw. ein mittleres Mol.-Gew. von 185—213 haben, z. B. Decylthiocyanat (I) oder ein Gemisch von I oder Laurylthiocyanat mit 20—80% Octylthiocyanat. (A. P. 2 112 688 vom 24/10. 1934, ausg. 29/3. 1938.) GRÄGER.

Kilgore Development Corp., East Falls Church, Va., übert. von: **Lowell B. Kilgore**, Washington, D. C., V. St. A., *Insekticid*, bestehend aus einer Lsg. einer organ. Verb., die die tautomere Gruppe $\text{—CO—CH}_2\text{—CO—} \rightleftharpoons \text{—CO—CH=C(OH)—}$ aufweist, wie β -Diketon oder ein α - oder γ -Diketoester, in einem organ. Lösungsm., wie Bzn., z. B. Acetylaceton, Dibenzoylmethan, Benzoylaceton, der Äthylester der Acetyl- oder der Benzoylbrenztraubensäure. (A. P. 2 107 298 vom 27/3. 1934, ausg. 8/2. 1938.) GRÄG.

Tobacco By-Products and Chemical Corp., Louisville, Kent., übert. von: **Warren Moore**, Richmond, und **Robert B. Arnold**, Henrico County, Va., V. St. A., *Insekticide*, bestehend aus dem Rk.-Prod., das durch Mischen der NH_4 -Salze von KW-stoffsulphonaten, wie sie bei der Mineralölraffination mit H_2SO_4 anfallen (1 Quart einer 50%/ig. Lsg.), mit einem Nicotinsalz, wie Nicotinsulfat (1 Pint), entsteht, einem natürlichen Komplexsalz der Kieselsäure, wie Al-Pentasilicat, das Alkali- u. Erdalkalisalze — z. B. 3% CaCl_2 — enthält, wie Bentonit oder Wilkinit (4—8 Pfund), u. einem wasserlös. Metallsalz, wie Cu-, Zn-, Al- oder Fe-Salz, z. B. CuSO_4 ($\frac{1}{4}$ Pfund), in W. (100 Gallonen). An Stelle des Nicotinsalzes kann man auch Tabakstaub in der Mischung verwenden. (A. P. 2 110 608 vom 28/2. 1934, ausg. 8/3. 1938.) GRÄGER.

Donald L. Vivian und **Herbert L. Haller**, Washington, D. C., V. St. A., *Insekticide*. Als wirksame Bestandteile in verspritz- oder verstäubbaren insekticiden Mitteln sind Phenazin oder Naphthazin oder deren Derivv., wie Alkyl-, Cycloalkyl-, Aryl-, Amino-, Alkoxy-, Arylalkoxy-, Nitro- oder Halogenderivv. verwendbar; z. B. Dihydrophenazin, Indulin, Dibenzo-p-diazin, Pyrazin, 2-Aminophenazin, 2,3-Diaminophenazin. (A. P. 2 110 614 vom 10/5. 1937, ausg. 8/3. 1938.) GRÄGER.

Frank F. Lindstaedt, Oakland, Cal., V. St. A., *Mit Wasser emulgierbares Gartenspritzöl*. Um sulfonierte fette Öle oder Fettsäuren mit KW-stoffölen mischbar u. letztere hierdurch emulgierbar zu machen, wird z. B. sulfoniertes Ricinusöl oder Olivenöl oder sulfonierte Ölsäure mit einem fetten Öl, wie Cocosnuß-, Mais- oder Fischöl, einer Fettsäure oder einer Naphthensäure unter Rühren auf Temp. von 100—125° 1—4 Stdn. erhitzt, u. dann nach einem 6- bis 24-std. Absitzenlassen wird die klare Fl. abgetrennt, die den KW-stoffölen zugesetzt wird u. mit diesen vollständig mischbar ist. (A. P. 2 110 398 vom 12/3. 1934, ausg. 8/3. 1938.) GRÄGER.

Standard Oil Co. of California, Wilmington, Del., V. St. A., *Verstäubungsmittel zur Bekämpfung von Gartenschädlingen*, die fl. aliphat. Olefin-KW-stoffe enthalten u. frei sind von ungesätt. cycl. u. arom. KW-stoffen. (Belg. P. 421 128 vom 17/4. 1937, Ausz. veröff. 28/10. 1937.) GRÄGER.

VIII. Metallurgie. Metallographie. Metallverarbeitung.

F. Stuart Atkinson, *Berg- und Hüttenwesen in Sowjetrußland*. Fortschritte auf dem Gebiet der berg- u. hüttenmänn. Metallgewinnung, bes. im Kaukasus. (Mine and Quarry Engng. 2. 453—54. Dez. 1937.) GEISZLER.

Frank L. Hess, *Seltene Metalle und Mineralien*. Anwendungsgebiete von Be, Ca, Mo, Pt, Pd, Se, Te, Ti, Rutil u. Hartmetallegerungen. (Metal Ind. [London] 52. 239—42. 25/2. 1938.) GEISZLER.

F. W. Freise, *Versuche zur Aufbereitung komplexer Erze vom Typus der Meliertzerze des Rammelsberges*. Auf das Erz ist keines der bekannten Aufbereitungsverf. auch nicht in unwirtschaftlicher Weise anwendbar. Günstigere Ergebnisse wurden mit einem Aufschluß des auf eine Kornfeinheit von 0,1 mm zerkleinerten Erzes in einer Reibetrommel erzielt, in der nur der Kupferkies bis zur Schlammfeinheit zerrieben wurde, während die übrigen Bestandteile (Pyrit, Magnetkies, Zinkblende) in Feinsandgröße verblieben. Zur Vermeidung einer unnötigen Zerkleinerung setzt man Huminsäure, Heißwasserauszüge von Schoten des Johannisbrotbaumes u. a. Mittel zu. Zur Lsg. des Cu-Geh. in der Trommel wurde eine 10—15% KCl-Lsg. bei Temp. von 60—70° u. unter Einhaltung bestimmter weiterer Bedingungen benutzt. Als Katalysatoren dienen dabei CuO oder Oxyd-Peroxyd-Sulfatgemische seltener Erden. Weitere Verss. erstrecken sich auf die Lsg. des Cu mit organ. Säuren, wie sie sich durch Zerfall von Pflanzenmasse unter W.-Bedeckung bilden (Hymatomelansäure zusammen mit Ameisen-, Butter- u. gegebenenfalls Milchsäure). (Metall u. Erz 34. 627—30. 1937. Rio de Janeiro.) GEISZLER

—, *Der Prozeß der Magnetscheidung*. Anwendungsgebiete u. Fortschritte. (Steel 101. Nr. 11. 65—68. 13/9. 1937.) GEISZLER.

John J. Craig, *Fortschritte der magnetischen Aufbereitung in Mesabi*. Die Hämatit-erze von Mesabi (in Cooley, Minn., USA) mit etwa 47% Fe, 26% SiO_2 u. 0,036% P

werden in einem Ofen, den das Gut von oben nach unten durchwandert, magnet. geröstet. Durch die Behandlung sind 91% des Fe in magnet. Verbb. übergeführt worden. In der Magnetscheideanlage fällt ein Konzentrat an, das 62,5% Fe, 11,4% SiO₂ u. 0,045% P enthält. Die Menge des Konzentrats beträgt 65% der in den Röstöfen beschickten Erzmengen. Die Abgänge mit einer Menge von 22% enthalten 20,5% Fe. (Engg. Min. J. 139. 48—51. Jan. 1938.) GEISZLER.

Karl Schönrock, *Der heutige Stand der Eisenforschung.* (Bautechn. 16. 221—23. 22/4. 1938. Rheinhausen.) SKALIKS.

—, *Das schon vor 3400 Jahren bekannte Schweißisen wird noch wegen seiner Güte verlangt.* Kurzer Überblick über das Puddelverf. u. die Schweißisenherstellung. (Steel Facts 1937. Nr. 22. 6—7. Okt.) HOCHSTEIN.

James C. Vignos, *Fortschritte auf dem Gebiet der legierten Stähle im Jahre 1937.* (Vgl. C. 1938. I. 3257.) (Heat Treat. Forg. 24. 26—27. Jan. 1938.) HOCHSTEIN.

John Sissener, *Hochchromhaltiger Eisenguß.* Vergleichende Betrachtung über hochchromhaltigen Eisenguß, 18-8-Stahl u. a. korrosionsfeste Legierungen. Bedeutung in Europa u. Amerika. Hinweis auf das einschlägige Schrifttum. Zusammenstellung über korrosions- u. hitzebeständige Stähle. Einzelheiten über die Schmelz Praxis. Einfl. der Legierungselemente. Gußfehler u. ihre Beseitigung bzw. Vermeidung. (Metal Progr. 32. 521—30. Okt. 1937.) HENFLING.

Mattka, *Die Wärmebehandlung von Chrom-Molybdänstählen.* Überblick über die geeignetste Wärmebehandlung bei der Einsatzhärtung u. Vergütung von Cr- u. Cr-Mo-Stählen sowie Zusammenstellung der hierbei erzielten Festigkeitseigenschaften. (Rheinmetall-Borsig Mitt. 1938. Nr. 5. 36—39. Jan.) HOCHSTEIN.

Paul Hallensleben, *Hochwertige Stähle und Sonderstähle im Baufach.* Als Betonarmierungsisen mit erhöhter Streckgrenze u. Haftfestigkeit werden kaltgereckte oder kaltverwundene Sonderstähle, wie Isteg-, Nocken- u. Drillwulststähle besprochen. Der Istegstahl besteht aus zwei miteinander verwundenen Rundeisen aus n. Stahl, der durch Kaltrecken eine um 40—50% erhöhte Streckgrenze erhält. Die Haftfestigkeit des Istegstahles beträgt ca. 44—49 kg/qcm. Der Drillwulststahl ist ebenfalls ein kaltgereckter u. zugleich verwundener Betonstahl, der nur aus einem Eisenprofil mit kreuzförmigem, an den Ecken abgerundetem Querschnitt besteht. Gegenüber dem Istegstahl kann er auch als Druckbewehrung verwendet werden. Der Nockenstahl ist ein Sonderstahl, der auf natürliche hüttenmänn. Weise auf hohe Streckgrenze gebracht wird. Er besitzt neben erhöhtem C-Geh. auch erhöhte Gehh. an Mn u. Si. Seine bes. Form ist durch aufgewalzte Doppelnocken gekennzeichnet. (Dtsch. Techn. 6. 180—82. April 1938.) HOCHSTEIN.

Hermann Christen, *Magnetische Werkstoffe.* Überblick über die Zus. u. magnet. Eigg. von magnet. harten Werkstoffen. Hinweis auf die starke Erhöhung magnet. Kennziffern bei den neuzeitlichen Co-Magnetstählen sowie bei den ausscheidungs-härtungsfähigen Ni-Al-Fe-, Ni-Al-Fe-Co- u. Cu-Ni-Fe- (40—70% Cu, 40—20% Ni, 20—10% Fe) Legierungen. (Schweiz. techn. Z. 1938. 197—202. 7/4.) HOCHSTEIN.

Josef Klärding, *Die wissenschaftlichen Grundlagen der Zinnverhüttung.* III. *Geschwindigkeit der Reduktion von Zinnoxid in Gegenwart verschiedener Reduktionsmittel.* (II. vgl. C. 1937. II. 277.) Red.-Beginn von SnO₂ mit verschied. festen Red.-Mitteln in einem Strom von N₂. Eine Umsetzung zwischen SnO₂ u. Koksstaub beginnt bei 850°. Durch Kienruß, Halbkoks, Holzkohle u. Braunkohle wird SnO₂ schon bei 800° stark reduziert. Die Red.-Geschwindigkeit ist bei den gleichen, jedoch entgasten Red.-Mitteln bedeutend geringer. Bei festen Red.-Mitteln geht die Red. in 2 Stufen vor sich. 1. Stufe: Durch den Gasgeh. u. den festen C des Red.-Mittels wird Metall neben CO₂ u. CO gebildet. 2. Stufe: Bei höherer Temp. (bei leicht vergasbaren Brennstoffen von 800° an, bei Koksstaub von 900° an) wird der CO₂-Geh. zu CO reduziert. (Metall u. Erz 34. 556—58. 580—84. Nov. 1937. Dortmund.) GEISZLER.

C. E. Homer und H. Plummer, *Mechanische Eigenschaften einiger Lagerweißmetalle und anderer Zinnlegierungen bei verschiedenen Temperaturen.* Gußstäbe aus Legierungen der Zuss., wie sie für Lagermetalle üblich sind, ferner cadmiumhaltige Legierungen sonst gleicher Zus., sowie zinnreiche Sn-Sb-Cd- u. Sn-Cu-Cd-Legierungen wurden zur Feststellung des Einfl. der Alterung 1 Woche bei 165 bzw. 2 Wochen bei 150° geglüht. Es zeigte sich im allg. ein Absinken der Zugfestigkeit. Der Unterschied zwischen gealterten u. nicht gealterten Proben war bei höheren Unters.-Temp. (100 bis 150°) am geringsten. Bei den Sn-Sb-Cd-Legierungen (7% Sb, 3% Cd) war die Zugfestigkeit bei den geglühten Legierungen bei niedrigen u. hohen Temp. (14—140°)

höher als bei den ungeglühten Proben. In manchen Fällen wurden Gefügeänderungen durch das Glühen festgestellt. Weitere Unterss. befassen sich mit der Veränderung der Dehnung bei 20—120°, der Härte bei 20, 100 u. 140° u. der Festigkeit bei 20, 60, 100 u. 140°, sowie dem Einfl. einer Reckung auf die Zugfestigkeit bei verschied. Temperaturen. Die Verss. zeigen, daß Cd in Mengen bis zu 3% eine Steigerung der Zugfestigkeit u. Dehnung herbeiführt. Bei höheren Temp. ist ein höherer Cd-Geh., wahrscheinlich wegen der Bldg. eines niedrighschm. Eutektikums schädlich. (Internat. Tin. Res. Development Council. Techn. Publ. Ser. A Nr. 57. 18 Seiten. 1937.) GEISZLER.

D. C. Jackling, *Kupfer, das ewige Metall*. Überblick über die moderne Entw. der Kupfererzeugung. (Mines Mag. 27. Nr. 11. 15—17. Nov. 1937.) GEISZLER.

H. Meffert, *Untersuchung über den Einfluß einer Vorbehandlung auf die Schwimmfähigkeit bituminöser deutscher Kupfererze vom Typ Mansfeld und Niedermarsberg*. Die Unterss. wurden nach 2 Gesichtspunkten durchgeführt: 1. Vorbehandlung des Haufwerkes unter der Annahme, daß die kohlige Substanz der beiden Erze der Flotation störende Bestandteil ist. 2. Vorbehandlung unter der Annahme, daß gewisse Oberflächeneigg. der Cu-Erze die Flotation beeinflussen. Zu 1. Kohlenchem., petrograph. u. physikal.-chem. Unterss. der kohligen Substanzen. Vorbehandlung durch Verbrennen oder Drücken der Kohle. Zu 2. Einfl. einer künstlichen Alterung der Erzoberfläche. Beeinflussung durch intensive bzw. langandauernde Reagenseinwirkung. (Metall u. Erz 35. 55—58. 1936. Berlin.) GEISZLER.

H. S. Mc Knight, *Elektrolytische Kupferraffination in Kanada. Eine Beschreibung der Raffinerie der Canadian Copper Refiners Limited*. (Mines Mag. 27. Nr. 11. 34—37. Nov. 1937.) GEISZLER.

R. J. Keeley, *Desoxydation und Entgasung von Neusilberlegierungen*. Zur Erzielung von gegen unter Druck stehende Fll. dichten Gußstücken darf eine Mindestgießtemp. nicht unterschritten werden. Sandgußstücke mit mehr als 3% Pb sollen mit 0,1% Mn (Zugabe in Form eines 30%ig. Mangankupfers) u. 0,05% Mg, solche mit weniger als 3% Pb mit 0,25% Si (Zugabe in Form von 10%ig. Siliciumkupfer) desoxydiert werden. Al dürfen diese Legierungen nicht enthalten. In Fällen, bei denen eine Dichtigkeit gegen unter Druck stehende Fll. nicht erforderlich ist, z. B. bei Schreibmaschinenteilen, ist ein Al-Geh. von 0,5—3% empfehlenswert. (Metal Ind. [London] 48. 232—33. 21/2. 1936.) GEISZLER.

A. M. Gaudin und **R. H. Behrens**, *Aufbereitung von Manganerzen*. Abgänge von der naßmechan. oder magnet. Aufbereitung von Erzen des Philipsburgdistriktes in Montana mit CaCO₃ neben Quarz u. Silicaten u. geringen Mengen Dolomit oder Magnesit als Gangart enthalten große Mengen an MnO₂. Mit Abgängen der Magnetscheideanlage der MOORLIGHT MINING CO. wurden Verss. zur Abscheidung von MnO₂ durch Schwimmaufbereitung angestellt. Bei der Zerkleinerung mußte eine Schlammldg. möglichst vermieden werden. Verss. mit Fettsäuren (Palmitin-, Stearin-, Öl-, Undecylensäure u. a. Säuren) als Schwimmmittel ergaben, daß Ölsäure ein guter Sammler für die Mn-Mineralien ist, während Stearin-, Palmitin- u. Undecylensäure in Ggw. von Pyrolusit auf die Carbonate selektive Wirkungen ausüben. Zum Drücken der Silicate hat sich Na-Silicat (mit Ölsäure) als am geeignetsten erwiesen. (Engng. Min. J. 138. Nr. 11. 40—42. 25/11. 1937. Butte, Mont., Montana School of Mines.) GEISZLER.

C. Hoffmeister, *Aufbereitung von Manganerzen in Tschiaturi*. Das im südwestlichen Kaukasus gelegene Vork. enthält als Manganträger Pyrolusit als Derberz u. in Form von weichen u. harten Oolithen, die mit Sand u. Kalk verkitet sind. Daneben erscheinen tonige Bänder mit ganz feinem Pyrolusit u. ganz feines Erz. Die neue, vom Krupp-Grusonwerk entwickelte Aufbereitung besteht aus einer Setzwäsche mit Großleistungskolben- u. Stauchsetzmaschinen. Die Mittelprodd. werden in einer Herdwäsche aufbereitet. (Metall u. Erz 34. 619—27. 1937. Magdeburg.) GEISZLER.

C. V. Paull, *Wolfram in Cornwall*. Vork., bergmänn. Gewinnung u. Aufbereitung der Wolframerze. (Mine and Quarry Engng. 3. 99—104. März 1938.) GEISZLER.

A. Portevin, *Die Leicht- und Ultraleichtlegierungen in der Kriegsindustrie*. Allg. Überblick. (Mém. Artillerie franç. 16. 283—96. 1937.) GEISZLER.

—, *Leichtmetalle im Schienenfahrzeugbau*. (Techn. Blätter, Wschr. dtsh. Bergwerks- u. Ztg. 28. 218—20. 10/4. 1938.) SKALIKS.

Otto Gengenbach, *Das Aushärten von Leichtmetallegerierungen durch Wärmebehandlung in Elektroöfen*. Gegenüberstellung von Salzbad u. Umluftofen. Forderungen in bezug auf Durchwärmezeit, Haltezeit, Temp.-Höhe u. -Genauigkeit, das Umsetzen

des Glühgutes vom Ofen zum Abschreckbecken. Anlassen in Umluftöfen. (Aluminium 19. 689—92. Nov. 1937. Lammersdorf.) GEISZLER.

E. Herrmann, *Aluminiumautomatenlegierungen*. Zus. der gebräuchlichsten Legierungen, Festigkeitseigg. u. Bearbeitung. (Techn. Zbl. prakt. Metallbearbg. 47. 797—804. Nov. 1937. Neuhausen.) GEISZLER.

G. Gürtler, *Silumin als Werkstoff im chemischen Apparatebau*. Beschreibung der Eigg. des Silumins, die es wertvoll als Werkstoff in der chem. Industrie machen: Zus. u. Gefügeaufbau, Festigkeitseigg., Gießeigg., Verh. gegen Druck, chem. Angriff, Oberflächenschutz, Reinigung, Zusammenbau, Anwendungsbeispiele. (Chem. Apparatur 25. 56—59. 73—74. 10/3. 1938. Frankfurt a. M.) SKALIKS.

H. Vofbkühler, *Die Wirkung von Kerben auf die Zugfestigkeit von Aluminium-Magnesiumlegierungen mit verschiedenem Gefüge*. Probestücke aus Preßmaterial aus einer Legierung Hy 9 (mit etwa 9% Mg, 0,2% Mn, Rest Al) wurden 5 Stdn. bei 420° homogenisiert, abgeschreckt u. 10 Stdn. bei 100—400° angelassen. Es zeigte sich, daß die Festigkeit bei verschied. Kerbtiefen (1,2 u. 2,4 mm) bei einer Anlaßtemp. von 250° am geringsten war, was darauf zurückgeführt wird, daß bei dieser Temp. die Ausscheidungsgeschwindigkeit gegenüber höheren Temp. infolge der größeren Übersättigung der Mischkristalle mit der Verb. Al₃Mg₂ größer ist. Unterhalb 250° steigt die Kurve für die Festigkeit deshalb wieder an, weil mit fallender Temp. die Gitterbeweglichkeit so gering ist, daß Ausscheidungen nur noch in geringem Maße erfolgen können. Verss. an Gußproben der gleichen Legierung ergaben, daß Gußzustand u. homogenisiertes Gefüge sich hinsichtlich ihrer Kerbempfindlichkeit prakt. nicht voneinander unterscheiden. (Metallwirtsch., Metallwiss., Metalltechn. 17. 31—34. 14/1. 1938. Bitterfeld.) GEISZLER.

A. J. Stelljes und Otto Weiler, *Tiefzugprüfung an Leichtmetallen nach dem Keilzugtieftiefungsverfahren (D. R. P. 611 658)*. Eingehende Verss. an verschied. Aluminiumlegierungsblechen erweisen die Anwendbarkeit des Prüfverf. (vgl. C. 1935. II. 1088) auch auf Leichtmetalle. Dabei ist eine Umgestaltung der bisherigen n. Keilprobe zur Doppelkeilprobe bes. zweckmäßig. Unterss. über die erforderliche Ziehkraft u. erreichbare Höchstdehnung bei verschied. Probeformen u. -größen für Leichtmetalle. Die nach dem neuen Verf. erhaltenen Feststellungen decken sich mit den Erfahrungen der Praxis. (Aluminium 20. 109—17. Febr. 1938. Wutöschingen/Baden.) GEISZLER.

P. Brenner und H. Kostron, *Die mechanischen Eigenschaften von warmausgehärteten Al-Cu-Mg-Legierungen*. (Vgl. C. 1938. I. 1649.) Durch Feinmeßverss. an Bondurblechen u. -rohren bei Zug- u. Druckbeanspruchung wird der Einfl. der Warmaushärtung auf das elast. u. das Fließverh. geklärt. Die Warmaushärtung ist bes. dann von Vorteil, wenn bei Verformungen während der Herst. ein die Beanspruchbarkeit schädigender BAUSCHINGER-Effekt aufgetreten ist, der dabei beseitigt wird. An Blechprofilen zur Aufnahme von Knickbeanspruchungen konnte die Knicklast gedrungener Stäbe durch Warmaushärtung um etwa 20% gegenüber den bei Raumtemp.-Aushärtung erzielbaren Werten gesteigert werden. Gleichzeitig wird durch die Warmaushärtung die Kerbempfindlichkeit bei zügiger Beanspruchung vermindert, bei Schlagbeanspruchung jedoch erhöht. Die Verformbarkeit, die zu Beginn der Warmlagerung etwas ansteigt, sinkt im weiteren Verlauf stark ab. (Luftfahrt-Forschg. 14. 647—52. 20/12. 1937.) GEISZLER.

R. Hessler, *Magnesium, ein deutscher Werkstoff aus deutschen Rohstoffen*. Allg. Überblick. (Wärme 60. 850—57. 25/12. 1937. Berlin.) GEISZLER.

W. Schillig, *Japans Wege und Ziele in der Magnesiumindustrie*. (Metallwirtsch., Metallwiss., Metalltechn. 17. 29—30. 14/1. 1938. Takarazuka, Japan.) GEISZLER.

—, *Magnesium*. Vork. u. Verwendung des Metalls u. seiner Legierungen. (Draht-Welt 30. 599—601. 4/12. 1937.) GEISZLER.

—, *Magnesiumlegierungen. Herstellung, Bearbeitung und Gießeigenschaften*. Kurzer Überblick. (Automobile Engr. 27. 449—50. Nov. 1937.) GEISZLER.

A. Bauer, *Magnesiummetallspritzguß*. (Rdsch. dtsh. Techn. 18. Nr. 9. 1—2. 3/3. 1938. Bad Cannstatt. — C. 1937. II. 3659.) GEISZLER.

R. Hennings, *Verwendung von Magnesium beim Bau von Elektroverkeuzgen*. (AWF-Mitt. 20. 35—37. März 1938. Stuttgart.) SKALIKS.

Shiro Ishida, Hideo Tajiri und Masao Karasawa, *Untersuchungen über die Anlaßhärtung von silberreichen Ag-Al-Legierungen*. Die Werte über die Wärmeausdehnung u. mkr. Gefügeunterss. lassen darauf schließen, daß die Grenze zwischen $\alpha + \gamma$ u. γ im

Gegensatz zu Feststellungen anderer Forscher bei etwa 7,7% Al liegt. Proben aus dem $\alpha + \gamma$ -Gebiet, die mit einer wss. Lsg. von Chrom- u. Schwefelsäure geätzt wurden, zeigten eutekt. Gefüge. Die härtbaren Legierungen liegen bei 5,6—9,5% Al. Von 450 bis 720° abgeschreckt u. bei 200—350° angelassen, wiesen sie eine VICKERS-Härte von 300—365 auf. Die Härtungsgeschwindigkeit ist bei den Legierungen mit mehr als 7,7% Al größer als bei den von geringeren Al-Gehalten. Die höchsten Härtewerte wurden bei den von über 600° abgeschreckten Legierungen erzielt, was auf Kornverfeinerung infolge der eutekt. Rk. zurückgeführt wird. Die Härtung wird durch den harten Bestandteil β' bewirkt, der durch Rk. zwischen α u. γ beim Anlassen gebildet wird, die beim Abschrecken erhalten wurden. Eine Härtung durch Ausscheidung aus der übersättigten festen Lsg. scheint nicht zu erfolgen. (Rep. aeronaut. Res. Inst. Tôkyô Imp. Univ. XIII. 3. 77—114 Okt. 1937. [Nach engl. Ausz. ref.] GEISZLER.)

Karl Imhof, *Neuer Bergbaubetrieb im Goldfeld der Hohen Tauern*. Von den etwa 10 g Au/t, 47 g Ag/t, 3,3% As, 5,3% S, etwas Pb u. Cu enthaltenden Erzen sollen etwa 200 t täglich gefördert werden. Labor.-Vers. lassen beim Laugen ein Au-Ausbringen von 95% erwarten. Flotationsverss. ergaben ein Ausbringen von 90%. (Z. österr. Ing.- u. Architekten-Ver. 90. 29—33. 4/2. 1938. Böckstein.) GEISZLER.

R. G. Hall, *Die Bedeutung der Flotation in Alaska Juneau*. Durch Einführung der Flotation sind in den letzten Monaten schon beträchtliche Goldmengen, die sonst verloren gegangen wären, gewonnen worden. Eine weitere Steigerung des Ausbringens soll durch eine Behandlung der Schlämme durch Flotation in Verb. mit Amalgamation erreicht werden. (Engng. Min. J. 139. 39—42. Jan. 1938.) GEISZLER.

C. C. Downie, *Flammofenschmelzen von goldreichen Rückständen in England*. Zuschläge u. Betriebsweise der Öfen, in denen die Rückstände in Pb eingetränkt werden. Die sich bildende Schlacke geht zum Schachtofen, während der Stein nach dem Ziervogelprozeß verarbeitet wird. Das arsenhaltige Blei wird in üblicher Weise raffiniert, das Reinblei abgetrieben. Die Abstriche schm. man mit As, S u. Kohle auf Schlacke, eine Speise (white metal) mit 8—16% Pb, 10—20% Mn, 6—10% Sb, 10 bis 20% Fe, 8—20% As, 15—25% Ni u. 14—20% S, Werkblei u. einem Stein. Die Speise wird durch dreimaliges Schmelzen mit Na_2SO_4 u. Feinkohle auf eine Speise mit der Zus. 50—59% Ni, 5—20% As, 0,5—5% Sb, 0,5—4% Cu, 1—2,3% Fe, bis zu 1% Pb gebracht, die Ru, Rh u. Os enthält, u. auf nassem Wege weiter verarbeitet wird. (Engng. Min. J. 138. Nr. 11. 43—46. 25/11. 1937.) GEISZLER.

—, *Behandlung von goldhaltigen Abgängen*. Verss. zur unmittelbaren Abgängen von der Amalgamation in Meehatharra, Westaustralien mit 17 g Au je t u. 2,73% Cu waren unbefriedigend. Günstige Ergebnisse konnten durch Rösten der Abgänge bei höchstens 550°, erneutes Vermahlen, Cyanidieren u. Amalgamation des Röstgutes erzielt werden. — Abgänge von der Amalgamation in Randells mit 3,6 g Au je t u. Gehh. an Chloriden u. Sulfaten von Na, Cu, Mg u. Fe konnten nach Zugabe von CuO zur Neutralisation ohne Schwierigkeiten cyanidiert werden. Weitere Verss., die alle von dem Erzaufbereitungslabor. in Kalgoorlin ausgeführt wurden, erstrecken sich auf andere austral. goldhaltige Abgänge von der Amalgamation u. Chloration, die teils mit, teils ohne Erfolg cyanidiert werden konnten. In einem Falle wurden Flotation u. Cyanidierung gemeinsam angewendet. (Chem. Engng. Min. Rev. 30. 125—33. 15/1. 1938.) GEISZLER.

E. W. O'Brien, *Benutzung von an der Luft gelöschtem Kalk bei der Cyanidierung*. Vf. berichtet über seine Betriebserfahrungen mit mittels W. bzw. Luft gelöschtem Kalk als Neutralisierungsmittel bei der Cyanidierung in der Anlage in Hillgrove, Neu-Süd-Wales. Es wurde festgestellt, daß der Cyanidverbrauch bei mit Luft gelöschtem Kalk ganz bedeutend geringer ist als bei gewöhnlichem mit W. gelöschtem Kalk. Außerdem werden bei ersterem Störungen bei der Ausfällung des Au vermieden. Die Löschung wird zweckmäßig derart vorgenommen, daß man zunächst mit W. ablöscht u. dann das Gut in dünner Schicht unter mehrmaligem Umwenden 3—4 Wochen an der Luft liegen läßt. (Chem. Engng. Min. Rev. 30. 79—81. 15/12. 1937.) GEISZLER.

Bruce Chalmers und **W. E. Hoare**, *Metallographie: eine neue Technik*. Es wird eine Meth. zur Unters. metall. Oberflächen beschrieben. Die Meth. besteht darin, daß man die Interferenzstreifen mkr. beobachtet oder fotografiert, die entstehen, wenn man die Oberfläche mit einem teilweise versilberten opt. Plättchen bedeckt. Die Verss. wurden an *Babbittmetall* ausgeführt. (Nature [London] 141. 475. 12/3. 1938. London E. C. 3, Sir JOHN CASS Technical Inst.) GOTTFRIED.

—, *Polarisiertes Licht zur Untersuchung von Metallschliffen*. Bericht über neuere Arbeiten über polarisationsmkr. Unterss. an Metallschliffen von Eisen- u. Nichteisenmetallen. (Bl. Unters.- u. Forsch.-Instr. 11. 54—58. Sept. 1937.) SCHRECK.

J. J. B. Rutherford, R. H. Aborn und E. C. Bain, *Die Beziehungen zwischen der Kornfläche im Schliff und der Korngröße eines Metalles*. Bei mkr. Unterss. über die Größenbeziehungen von Metallkornflächen im Schliffbild zu den tatsächlich vorhandenen Korngrößen wurde festgestellt, daß im Schliffbild stets eine größere Anzahl kleinerer Krystalle erscheint, als sie tatsächlich vorhanden sind. Auf das tatsächliche Vorhandensein von kleineren Krystallen kann erst dann geschlossen werden, wenn sie in Haufwerken oder in sehr großen Anteilen auftreten. (Metals and Alloys 8. 345—48. Dez. 1937.) HOCHSTEIN.

W. Kuntze, *Gestaltliche Gefügebeschreibung als aussichtsreiche Grundlage der mechanischen Werkstoffbeurteilung*. Betrachtungen über Zusammenhänge zwischen Krystallform u. Schmelztemp. eines Metalls u. seiner Härte. Die Festigkeit in Abhängigkeit zur homologen Temperatur. Beziehungen zwischen Festigkeit u. Atomradius. An dem Konst.-Schaubild der Ag-Cu-Legierungen wird die Abhängigkeit der Härte von der Konst. gezeigt. (Mitt. dtsh. Materialprüf.-Anst. Sond.-Heft. 32. 85—88. 12/8. 1937. Berlin-Dahlem.) GEISZLER.

Orville T. Barnett, *Bedeutung der Vorwärmung bei der Herstellung von geschweißten Druckkesseln*. Stahlplatten von 32 mm Stärke u. dicker müssen vor dem Schweißen auf ca. 200° vorerwärmt werden. Platten von der gleichen Stärke mit einem C-Geh. über 0,25% müssen während des Schweißens dauernd auf 200° erhitzt bleiben. Sonderstähle u. Leichtmetalle erfordern eine bes. Wärmebehandlung. (Weld. Engr. 22. Nr. 11. 26—28. Nov. 1937.) HOCHSTEIN.

E. O. Patton, B. N. Gorbunov, D. I. Berstein und A. Joukoff, *Einfluß der Schrumpfspannungen auf die Widerstandsfähigkeit geschweißter Bauteile*. Wiedergabe russ. Unterss. über den Einfl. der Schrumpfspannungen auf die Widerstandsfähigkeit geschweißter Bauteile, wobei der Einfl. der Verformbarkeit des Werkstoffes auf die Schrumpfung, der Schrumpfspannungen auf den Widerstand des Grundmetalles bei dauernder u. schwellender Belastung sowie bei Vibration u. schließlich der Einfl. der höheren Stromstärken beim Schweißen behandelt werden. Die Vers.-Ergebnisse sind in mehreren Tabellen zusammengestellt. (Ossature métall. 7. 29—39. Jan. 1938. Kiew.) FRANKE.

H. E. Lance Martin, *Die Bestimmung von Schrumpfspannungen in lichtbogen-geschweißten Blechen*. Es werden die Ergebnisse experimenteller Spannungsmessungen, die mittels eines sehr empfindlichen Komparators an kantengeschweißten Blechen aus niedriggekohltem Stahl durchgeführt wurden, wiedergegeben u. diskutiert. (Welder [N. S.] 9. 139—42. 146. 174—87. Juni 1937.) FRANKE.

Je. M. Kusmak, *Alterungsfestigkeit von Schweißnähten*. (Vgl. C. 1937. I. 1262.) Lichtbogen-schweißnähte von niedrig gekohltem Stahl zeigen eine Fähigkeit zur natürlichen Alterung auch nach der Härtung. Der Grad dieser Alterungsfähigkeit schwankt in sehr weiten Grenzen u. ist von dem N- u. O-Geh. in der Schweißnaht abhängig. Schweißnähte mit einem N-Geh., der annähernd an der Grenze seiner Lsg.-Fähigkeit im α -Fe (0,015%) vorhanden ist, u. mit einem O-Geh. bis 0,12% sind prakt. alterungsbeständig. Als bes. alterungsbeständige Elektrode wird ein Fe-Draht der Zus.: 0,15% C, 0,068% Si, 0,21% Mn, 0,013% S, 0,023% P, 0,009—0,016% N u. 0,06% O empfohlen. (Autogene Ind. [russ.: Awtojennoje Djelo] 8. Nr. 4. 3—11. April 1937.) HOCHSTEIN.

Joh. Sehring, *Ausbildung der dauerfesten Autogennaht*. Zusammenstellung der an eine dauerfeste Naht zu stellenden Anforderungen u. der günstigsten Nahtform. (Autogene Metallbearbeitg. 31. 49—56. 15/2. 1938. Charlottenburg.) FRANKE.

H. Leroy Beaver, *Trommelpolieren von Metallwaren*. Werkstoffe zum Trocknen u. Polieren. (Prod. Finish. 1. Nr. 12. 30—36. Sept. 1937.) GEISZLER.

Edgar Schöne und Wilhelm Rädeker, *Die Herstellung plattierter Stahlbleche*. Beim Plattieren von Stahl mit korrosionsbeständigeren Metallen oder legierten Stählen wird das Verbundguß-, das Walzschweiß- u. das Diffusionsverf. angewendet. Die vielseitigste Anwendbarkeit u. sparsamste Bemessung der Plattierungsaufgabe ergibt sich beim Walzschweißen. Mit zunehmender Walztemp. u. steigendem Verformungsgrad steigt die Haftfestigkeit. Beschreibung der bei der Walzschweißung von unlegiertem Stahl mit Al, Ag, Cu, Ni u. nichtrostendem Stahl zu beachtenden Besonderheiten. Angabe der Entw.-Möglichkeiten der plattierten Werkstoffe. (Stahl u. Eisen 58. 313 bis 316. 24/3. 1938.) HOCHSTEIN.

—, *Die Aussichten des Aluminiums für den Korrosionsschutz des Eisens.* Überblick über die verschied. Verff., um Al auf Fe aufzubringen, u. über die beim Aluminieren auftretenden Schwierigkeiten (Verhinderung der Bldg. einer oxyd. Deckhaut, einwandfreie Reinigung der Eisenoberfläche) sowie über die Verss. zu ihrer Behebung. Weiterhin wird die Beeinflussung der Dicke der Al-Auflage beim Feueraluminieren durch Zulegieren bestimmter Metalle, bes. von Si, behandelt u. die Möglichkeit eines Ersatzes von Sn durch Al diskutiert. (Techn. Blätter, Wschr. dtsh. Bergwerks-Ztg. 28. 194—95. 27/3. 1938.)

FRANKE.

W. R. G. Atkins, *Bemerkung zur Verwendung von Na-Diäthylthiocarbamat zum Nachweis der Löslichkeitskorrosion von Metallen.* Die Löslichkeitskorrosion von Metallen, bes. Zn, Cu, Fe u. Pb in Seewasser ist durch charakterist. Rkk. mit Na-Diäthylthiocarbamat leicht festzustellen. Zn liefert sofort eine Trübung, nach einigen Minuten eine Fällung. Cu u. Zn können nebeneinander erkannt werden. Stahl zeigt sofort Dunkelbraunfärbung u. Fällung; dagegen reagiert rostfreier Stahl kaum nach 7 Wochen. Pb reagiert nur in dest. W.; blankes Pb in Seewasser erhält einen weißen Überzug. Sn wird nicht verändert; Geschützmetall reagiert je nach Zus. nicht oder nur sehr langsam. Sn u. Cu geben nach einiger Zeit einen weißen Nd. von Sn; eine Pb-Cu-Legierung wird langsam angegriffen, dabei Pb schneller, als wenn es allein ist; ebenso wird in einer Ag-Cu-Legierung Cu schneller korrodiert, als wenn es allein ist. Ag bleibt unverändert. (Trans. Faraday Soc. 33. 431—32. März 1937. Plymouth, Marine Biol. Labor.)

ECKSTEIN.

E. I. du Pont de Nemours & Co., übert. von: **Marion H. Merriss**, Wilmington, Del., V. St. A., *Schaumswimmerverfahren.* Als Schäumer dienen Schwefelsäurederiv. von sauerstoffhaltigen organ. Verb., welche bei der katalyt. Hydrierung von CO unter erhöhtem Druck u. erhöhter Temp. anfallen u. die einen Kp. zwischen 100 u. 240° aufweisen. Die Verb. können für sich oder zusammen mit den üblichen Schäumern, wie Kiefernöl, Kresylsäure oder Xanthaten, verwendet werden. Die gebildeten Schäume, die einen ausreichenden Auftrieb besitzen, zerfallen rasch nach ihrer Entfernung aus der Zelle. (A. P. 2 102 370 vom 16/3. 1935, ausg. 14/12. 1937.)

GEISZLER.

Metallges. Akt.-Ges., Frankfurt a. M., *Aufbereitung von Eisenerzen mit eisenarmen und -reichen Eisenbestandteilen*, bes. von armen Erzen, wie Minette, Oolithen, spatigen oder hämatit. Erzen. Die Erze werden im Gegenstrom zu den Heizgasen durch einen Drehofen mit Wendern u. Stauringen geführt, in dessen 1. Hälfte sie rasch auf eine Temp. zwischen 700 u. 950° erhitzt werden. Nach Erreichen dieser Temp., die im Ofen nur eine kurze Strecke aufrechterhalten wird, kühlt man das Gut im Ofen ab u. bereitet es dann auf. Zur Erzielung der notwendigen Temp. führt man in den Ofen Heizgase an mehreren über die Ofenlänge verteilten Stellen ein. Die reichen Bestandteile können gegebenenfalls dadurch magnet. gemacht werden, daß in die Kühlzone des Ofens brennbare Gase eingeführt werden, die man in der höchsten Temp.-Zone verbrennt. (F. P. 821 420 vom 4/5. 1937, ausg. 4/12. 1937. D. Priorr. 6/5. u. 7/5. 1936.)

GEISZLER.

Leon Kavčnik, Topusko, Jugoslawien, *Herstellung von Stahl aus Roheisen in fl. Zustände.* Das Fe wird in einem sauer ausgemauerten kleinen Konverter geschmolzen, wobei der Oxydierprozeß so vollführt wird, daß dem Konverter vorher erwärmte u. mit O₂ angemessenen Druckes angereicherte Luft zugeführt wird. Bei der darauffolgenden Raffination in einem bas. ausgemauerten elektr. Ofen wird BaCO₃ zugesetzt. — Wirtschaftliche Herst. kleiner Stahlmengen, u. zwar auch aus Fe mit ca. 0,06% P. (Jug. P. 13 944 vom 6/4. 1937, ausg. 1/4. 1938.)

FUHST.

Hubert und Sigmund Acél-és Fémárugyár und Adalbert Vécsey, Budapest, *Ferrosiliciumtitanlegierung* erhält man durch Zumischen von soviel Kieselsäure zu Ti-haltigem Eisenerz, daß der Geh. an Si im Endprod. gleich oder doppelt so groß ist, als der des Ti. Das Erz wird auf elektrotherm. Wege verarbeitet, der C-Geh. der Legierung beträgt dann 0,025—1%. (Ung. P. 117 323 vom 30/7. 1936, ausg. 1/12. 1937.)

KÖNIG.

Hans Vogt, Berlin, *Poröse Gleitkörper*, wie Lagerschalen u. Dichtungsringe, werden dad. hergestellt, daß verhältnismäßig grob gekörnte Fe-Teilchen unmittelbar gesintert werden ohne Zugabe von die Teilchen miteinander verklebenden oder verlötenden Stoffen. Die Versinterung kann bei ca. 1200° in H- oder N-Atmosphäre innerhalb 0,5—1 Stde. erfolgen. Die Körner aus Fe-Pulver oder -Schwamm sollen ca. 0,5—3 mm groß sein; der fertige Formling soll eine D. von 4—5 besitzen. Vorzugsweise werden

aus Fe-Erz red. u. noch bis zu 5% Verunreinigungen enthaltende Fe-Schwammbrocken verwendet, z. B. folgender Zus.: 95,5—96,5% Fe, 0,3—0,5% C, bis 0,015% S, bis 0,016% P, 1—2% O, 0,10—0,15% V u. 1,5—2% Bergart. — Hohe Festigkeit u. nach Tränkung mit einem Schmiermittel gute Gleiteigenschaften. (It. P. 351 405 vom 13/5. 1937. D. Priorr. 14/5. 1936.)

General Motors Corp., V. St. A., *Verbundmetallgegenstand* zur Herst. von Lagern oder Maschinenteilen, die, wie Bremsen, auf Reibung beansprucht werden. Auf ein Band aus Stahl oder einem anderen Werkstoff mit hoher Festigkeit wird ein Metallpulver, z. B. Cu-Pulver, aufgebracht, worauf auf eine Temp. erhitzt wird, bei der das Pulver eine porige M. ergibt, die auf der Unterlage fest haftet. Dann tränkt man die M., nachdem man sie gegebenenfalls vorher in ein Flußmittel gebracht hat, mit einem Metall oder einer Legierung oder Verb., z. B. Bleiglätte, wobei eine so niedrige Temp. aufrecht erhalten wird, daß die M. nicht schmilzt. (F. P. 823 120 vom 15/6. 1937, ausg. 14/1. 1938. A. Priorr. 15/6. u. 7/8. 1936.)

Forrest E. Wing, Tacoma, Wash., V. St. A., *Verblasen von sulfidischen Erzen*. In einen Konverter mit einer zum Anblasen ausreichenden Menge von fl. Stein wird unter ständigem Blasen nach u. nach eine Mischung aus Erz u. SiO₂ zum Verschlacken des gebildeten FeO eingetragen. Wenn sich eine genügende Menge Stein gebildet hat, wird ein Teil des Steines in einen anderen Konverter gefüllt, der seinerseits in der angegebenen Weise betrieben wird. In den 1. Konverter wird weiterhin Erz u. SiO₂ eingetragen, bis sich wieder eine ausreichende Steinmenge gebildet hat, die über Konz.-Stein auf Konverterkupfer verblasen wird. Der entleerte, noch heiße Konverter wird für eine neue Charge mit Stein aus einem anderen Konverter gefüllt. (A. P. 2 105 574 vom 12/3. 1936, ausg. 18/1. 1938.)

American Brass Co., Waterbury, übert. von: **Cyril Stanley Smith**, Cheshire, Conn., V. St. A., *Kupferlegierung*, die auch im Automaten bearbeitbar ist, bestehend aus bis zu 5% Si, 0,05—1,5% S, Rest Cu. Außerdem kann die Legierung bis zu 20% Zn oder Ni, bis zu 5% Fe, bis zu 15% Sn u. bis zu 20% Cd enthalten. (A. P. 2 102 388 vom 21/9. 1933, ausg. 14/12. 1937.)

Nassau Smelting and Refining Co., New York, übert. von: **Frederic W. Willard**, Summit, N. J., V. St. A., *Herstellung von Kupfer-Bleilegierungen*. Zur Erzielung von gut strangpreßbaren Legierungen mit etwa 0,06% Cu führt man das Cu in Form einer organ. Verb., z. B. als Acetat oder Salz der Monocarbonsäure, ein, die sich bei höheren Temp. (327—600°) unter Abspaltung von oxydfreiem Cu, das von dem Pb aufgenommen wird, zersetzt. (A. P. 2 104 444 vom 12/12. 1934, ausg. 4/1. 1938.)

Radio Corp. of America, New York, übert. von: **Ambrose J. Mandell**, Westfield, N. J., V. St. A., *Nickellegierung*, bestehend aus mindestens 90% Ni, 0,5—7% Si, u. gegebenenfalls 0,25—1% Ti oder V, oder über 0,5% Zr. Außerdem kann die Legierung bis zu 4% Al, sowie Mg enthalten. Ni kann ganz oder teilweise durch Co ersetzt sein. Verwendung: Den elektr. Strom leitende Teile in elektr. Lampen, Gleichrichtern, Trioden u. anderen Vakuumröhren. (A. P. 2 103 267 vom 20/11. 1926, ausg. 28/12. 1937.)

Ladislav Gutlohn, Frankreich, *Graphithaltige Legierungen*. Zur Einführung des Graphits in das geschmolzene Metall (z. B. Weißmetall, Al, Bronze, Cu-Pb-Legierung) dient ein Trägerstoff, in welchem sich Graphit in feiner Verteilung befindet. Ein geeigneter Träger stellt z. B. der durch Azotieren von CaC₂ erhaltene Kalkstickstoff dar, der einen C-Geh. von 17—18% aufweist, von dem die Hälfte als koll. Graphit vorliegt. Verwendung: Werkstoffe, die gute Gleiteigg. besitzen müssen (Lagermetalle, Kolbenlegierungen), Teile an Kesseln oder Heizschlangen oder anderen Gegenständen, bei denen die Gefahr der Bldg. zusammenhängender Kalkschichten auftritt (der Graphit bewirkt, daß sich der Kalk als Schlamm absetzt, der mit dem W.-Strom fortgeführt wird), Gegenstände, die dem Angriff von Mineral- oder Meerwasser ausgesetzt sind. (F. P. 822 386 vom 3/9. 1936, ausg. 29/12. 1937.)

Gregory J. Comstock, Fairfield, Conn., V. St. A., *Gesinterte Hartmetallegerierung* aus Carbid u. Hilfsmetall, die zur Herst. von Rasierklingen geeignet ist. Die Mischung aus Carbid u. Hilfsmetall wird bei einem Druck von mindestens 4200—140 000 at in die gewünschte Form gebracht u. der Formling bei einer Temp. dicht unter der Fertigsintertemp. vorgesintert (eine Legierung aus 94% W-Carbid u. 6% Co, z. B. bei 1100 bis 1350°). Der Formling wird, nachdem er durch Schleifen oder Feilen die notwendige Schärfe erhalten hat, fertig gesintert. (A. P. 2 108 797 vom 22/1. 1935, ausg. 22/2. 1938.)

William Herbert Hatfield, Sheffield, und **Haldon Burden**, Rotherham, England, *Vergütung von gesinterten Hartmetallen* aus Carbiden u. Hilfsmetallen. Zur Steigerung der Festigkeit der Legierungen u. um sie unempfindlich gegen Stöße zu machen, kühlt man sie von der Sintertemp. (1400—1700°) rasch auf etwa 200° ab, indem man sie aus dem Sinterofen in einen mit W. gekühlten Raum bringt, in welchem eine reduzierende oder inerte Atmosphäre* aufrecht erhalten wird. Um eine unmittelbare Berührung der gesinterten Stücke mit der Wand des Kühlraumes zu vermeiden, packt man sie zweckmäßig in mit Graphitpulver gefüllten Behältern ein. (E. P. 477 181 vom 2/9. 1936 u. 8/6. 1937, ausg. 20/1. 1938.)

GEISZLER.

C. C. Wakefield & Co. Ltd., London, und **George Ingle Finch**, Osterley, Middlesex, England, *Herstellung von Metallüberzügen* auf „harten“ Metallen. Die durch Hämmern, Prägepolieren oder dgl. an der Oberfläche verfestigten Metalle werden mit dem gleichen oder einem anderen Metall, das in dem Grundmetall lösl. ist, überzogen. Man kann z. B. einen Lagerzapfen aus Stahl, der durch Polieren eine amorphe, glasartige Oberfläche erhalten hat, mit einem nicht korrodierbaren Metall, z. B. Ni oder Cr, überziehen. Der Überzug, dessen Aufbringen elektrolyt. erfolgen kann, wird dann in dem gleichen Zustand wie das Grundmetall niedergeschlagen. Die Wellen u. andere in gleicher Weise behandelte gleitende Maschinenteile (Zylinder) haben den Vorteil, daß sie zur Glättung ihrer Oberfläche nicht einlaufen müssen. (E. P. 477 295 vom 24/6. 1936 u. 18/6. 1937, ausg. 20/1. 1938.)

GEISZLER.

Schering-Kahlbaum, A.-G., Deutschland, *Behälter für Äther oder dgl.*, bestehend aus Al mit einer nichtmetall. Schutzschicht aus Tonerde, Al-Phosphat oder AlF₃ oder mehreren solcher Schichten. Erstere hergestellt z. B. durch elektrolyt. Oxydation u. Behandlung mit überhitztem Dampf. (F. P. 825 444 vom 10/8. 1937, ausg. 3/3. 1938. D. Prior. 10/8. 1936.)

BRAUNS.

Wilke-Werke Akt.-Ges., Braunschweig (Erfinder: **R. vom Feld**, Braunschweig), *Verhinderung von Korrosion an Kühlern durch wasserdampfhaltige Kohlenwasserstoffdämpfe*. Die Korrosion an Kühlern erfolgt dort, wo nach Kondensation von W. schweflige Säure, H₂S u. a. saure Verb. auf die Kühlermetalle einwirken können. Man verhindert diese Korrosion durch Einbau von leicht korrodierenden Metallen, wie Eisendrehspänen, an der Stelle, wo die Kondensation des W.-Dampfes beginnt. (D. R. P. 658 306 Kl. 23 b, Gr. 1/03. vom 25/8. 1935, ausg. 26/3. 1938.)

J. SCHMIDT.

[russ.] **A. A. Botschwar**, Die Grundlagen der thermischen Behandlung von Legierungen. 4. verb. u. erg. Aufl. Moskau-Leningrad: Onti. 1938. (272 S.) 4 Rbl.

IX. Organische Industrie.

M. P. Applebey, **J. V. S. Glass** und **G. F. Horsley**, *Die Wasseranlagerung an Äthylen in der Dampfphase*. Das Gleichgewicht $C_2H_4 + H_2O \rightleftharpoons C_2H_5OH$ wird im strömenden Syst. bei 175—275° über einen Katalysator aus Cadmiummetaphosphat nach D. R. P. 548 281 von beiden Seiten befriedigend eingestellt. Die hieraus ermittelte Gleichung $\log K_p = 2159/T - 6,34$ u. die Wärmetönung von 9899 sind in Einklang mit den Messungen von STANLEY, YONELL u. DYMOCK (C. 1934. II. 1712). Der Mißerfolg von BLISS u. DODGE (C. 1937. II. 471) wird darauf zurückgeführt, daß das Verhältnis von CdO:P₂O₅ nicht dem nach D. R. P. 548 281 erforderlichen entsprach. Der Katalysator nach D. R. P. 548 281 war in einer halbtechn. Anlage zur Herst. von synthet. A. 8 Monate wirksam. (J. Soc. chem. Ind. 56. Trans. 279—81. Aug. 1937. Billingham on Tees, Imperial Chemicals Industries Ltd.)

J. SCHMIDT.

Frank M. Majewski und **L. F. Marek**, *Wasseranlagerung an Propylen unter Druck*. Es wurde die W.-Anlagerung an C₃H₆ bei 160—290° u. 95—503 at in fl. u. dampfförmiger (über 220°) Phase im stat. Syst. über verd. H₃PO₄ untersucht. Hauptprod. ist Isopropylalkohol, Nebenprodd. Isopropyläther u. Propylenpolymere, n-Propylalkohol u. Aceton wurden, obgleich die thermodynam. Bedingungen hierfür günstig waren, nicht gefunden. In der fl. Phase wurden Nebenprodd. fast nicht gebildet. In der Gasphase steigt deren Anfall mit der Temp. u. dem Druck. Die freie Energie ließ sich aus Gleichgewichtsmessungen für die fl. Phase zu $\Delta F = 23,25 T_{0C} - 3005$ u. für die Gasphase zu $\Delta F = 34,7 T_{0C} - 2530$ ermitteln. Die Werte sind im Einklang mit älteren Literaturdaten. Bei 240° u. höher verläuft die Bldg. von Isopropylalkohol sehr schnell, so daß die optimalen Mengen fast momentan erhalten werden, während bei längeren Verweilzeiten eine stärkere Ätherbildg. u. Äthylenpolymerisation eintritt.

Die Beschaffenheit der Polymerisationsprodd. wird weitgehend von Druck, Temp. u. Verweilzeit beeinflusst. (Ind. Engng. Chem. 30. 203—10. Febr. 1938. Cambridge, Mass., Massachusetts Inst. of Technology.) J. SCHMIDT.

L. J. Markowski, *Über die Reaktionsfähigkeit kohlenstoffhaltiger Materialien bei der Bildung von Schwefelkohlenstoff aus den Elementen.* (Vgl. C. 1937. I. 3433.) Zur Best. der Rk.-Fähigkeit verschied. C-haltiger Stoffe bei der CS₂-Gewinnung entwickelt Vf. am unteren Ende eines senkrechten Rohres S-Dampf, der dann eine etwa in der Mitte des von außen beheizten Rohres auf einem Porzellansieb aufgehäufte Schicht der Kohle durchstreicht; in den Rk.-Prodd. wird die CS₂-Ausbeute bestimmt. Holzkohlen verschied. Herkunft liefern, mit oder ohne Zugabe anorgan. Stoffe (NaCl, Fe₂O₃), etwa gleiche Ausbeuten. Etwas geringer sind die Ausbeuten bei Anthrazit, noch geringer bei Elektroden- u. Hüttenkoks, am geringsten bei Graphit, am besten bei *Torfkoks*, der auch den Holzkohlen überlegen ist, so daß seine Verwendung bei der techn. CS₂-Gewinnung empfohlen werden kann. (Chem. J. Ser. B. J. angew. Chem. [russ.: Chimišcheski Shurnal. Sser. B. Shurnal prikladnoi Chimii] 10. 624—29. April 1937.) R. K. MÜ.

Purdue Research Foundation, übert. von: Henry B. Hass und Earl T. Mc Bee, West Lafayette, Ind., V. St. A., *Chlorieren gesättigter KW-stoffe der Paraffin- oder Naphthenreihe*, bes. mit weniger als 16 C-Atomen im Mol., in der fl. oder hochkomprimierten gasförmigen Phase bei hohen Drucken (> 10 at) in Ggw. oder Abwesenheit von Licht u. Katalysatoren. Die Ggw. eines inerten Verdünnungsmittels ist vorteilhaft. Es werden hergestellt: CCl₄, CHCl₃, 1,2- u. 1,3-Dichlorpropan. (A. P. 2 105 733 vom 8/6. 1935, ausg. 18/1. 1938.) KÖNIG.

Dow Chemical Co., übert. von: Sylvia M. Stoesser und Francis N. Alquist, Midland, Mich., V. St. A., *Stabilisieren chlorierter aliphatischer Kohlenwasserstoffe* mittels geringer Mengen (0,01—1%) einer Piperazinverb., z. B. Tetramethylpiperazin. (A. P. 2 111 253 vom 9/8. 1935, ausg. 15/3. 1938.) KÖNIG.

Dow Chemical Co., übert. von: Walter E. Roush und Willard B. Morell, Midland, Mich., V. St. A., *Äthylchlorid (I)* aus C₂H₄ u. HCl in Gasform bei Temp. unterhalb des Kp. von I bei n. oder schwach erhöhtem Druck (2—10 at) in Ggw. von Eisenoxyd (II) (Ferrioxyd) gegebenenfalls auf Träger (Asbest). II braucht nicht rein zu sein, man kann z. B. auch Hämatit verwenden. Die Rk. soll vorteilhaft in wasserfreiem Medium durchgeführt werden. (A. P. 2 110 141 vom 11/2. 1935, ausg. 8/3. 1938.) KÖNIG.

Dr. Alexander Wacker Gesellschaft für Elektrochemische Industrie G. m. b. H., Deutschland, *Gleichzeitige Herstellung von Äthylenmonochlorid und Polychloriden des Äthylens*. Man leitet ein gasförmiges Gemisch von Acetylen u. chloriertem Athan mit mindestens 3 Cl-Atomen, z. B. Tetra- oder Pentachloräthan, bei 200—300° über poröse Katalysatoren, wie akt. Kohle, die man zweckmäßig mit Metallchloriden, wie BaCl₂ oder BiCl₃ imprägniert. (F. P. 821 523 vom 7/5. 1937, ausg. 7/12. 1937. D. Prior. 16/6. 1936.) BEIERSDORF.

I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges., Frankfurt a. M., *Herstellung von Chlorbutadien*. Auf ein Gemisch von Wasserstoff u. Vinylacetylen, das durch Überleiten von Lichtbogen Acetylen bei erhöhter Temp. über einen aus einer Cuproverb. u. einem Erdalkali-, Alkali- oder Ammoniumsalz bestehenden Katalysator erhalten wurde, läßt man eine chlorwasserstoffhaltige Lsg. von CuCl u. einem Alkali-, Erdalkali- oder Ammoniumsalz, z. B. NH₄Cl, einwirken. Aus der Rk.-Mischung wird das Chlorbutadien zusammen mit nicht umgewandeltem Vinylacetylen durch Tiefkühlung abgeschieden, worauf beide Körper durch Dest. getrennt werden. (E. P. 471 744 vom 7/3. 1936, ausg. 7/10. 1937.) BEIERSDORF.

Standard Alcohol Co., übert. von: Francis M. Archibald, Elizabeth, N. J., V. St. A., *Alkohole*, die aus Olefinen über die Schwefelsäureester erhalten werden, behandelt man in der Dampfphase mit hoch gereinigten Erdölen. Die Erdöle nehmen die Verunreinigungen der Alkohole auf. Mit W.-Dampf werden die Erdöle regeneriert u. finden wieder Verwendung. (A. P. 2 107 265 vom 20/11. 1934, ausg. 8/2. 1938.) KÖNIG.

Dow Chemical Co., übert. von: Edgar C. Britton, Gerald H. Coleman und Garnett V. Moore, Midland, Mich., V. St. A., *Isopropylalkohol* erhält man durch Hydrolyse von Isopropylchlorid, gegebenenfalls in Ggw. von n. Propylchlorid, mittels in W. schwer lösl. alkal. Stoffe, wie Ca-, Ba-, Mg-, Fe'- oder Fe''-Hydroxyd, Ca- oder Ba(CO₃)₂, bei höherer Temp. (70—125°) in geschlossenen Gefäßen in Ggw. von Wasser. (A. P. 2 110 838 vom 28/2. 1936, ausg. 8/3. 1938.) KÖNIG.

Glenn F. Zellhoefer, Bloomington, Ill., V. St. A., *Dialkyläther des Tetraäthylen-glykols* erhält man durch Umsetzen der Na-Verb. eines Monoalkyläthers des Äthylen-glykols mit einem β, β' -Dihalogenidiäthyläther bei höherer Temperatur. Die erhaltenen Äther sind beständige Verbb. u. geeignet als *Lösungs- u. Plastifizierungsmittel*. Die Methyl- oder Äthyläther eignen sich als gute *Lösungsmittel* für *Kühlmittel* (CHClF₂, CH₃Cl). $C_2H_5O(CH_2)_2O(CH_2)_2O(CH_2)_2O(CH_2)_2OC_2H_5$, Kp. 132—134° (Kp.₇₆₀ 502 bis 507° f). (A. P. 2 111 234 vom 12/8. 1935, ausg. 15/3. 1938.) KÖNIG.

E. I. du Pont de Nemours & Co., Wilmington, Del., übert. von: **George W. Batchelder**, Woodbury, N. J., V. St. A., *Dimere mehrwertige Alkohole* (I) erhält man durch Erhitzen von I auf Temp., bei welchen W.-Abspaltung u. Kondensation (II) eintritt, mit anschließender W.-Dampfdest. unter Vakuum. II kann auch in Ggw. von Hilfsmitteln (H₂SO₄, Alkalien, J, ZnCl₂, CH₃COONa) durchgeführt werden. Ausgangsstoffe: Glycerin, Äthylen-, Trimethylen-, Propylen-, Butylenglykole u. a. aliph. mehrwertige Alkohole. (A. P. 2 110 695 vom 10/10. 1936, ausg. 8/3. 1938.) KÖNIG.

Hans Harter, Würzburg, *Katalytische Oxydation von Methan zu Formaldehyd*, dad. gek., daß hierbei *natürliche Bleicherden*, die in üblicher Weise aktiviert wurden, als Katalysatoren oder Aktivatoren verwendet werden. Die Bleicherden erhalten gegebenenfalls noch Zusätze von Silicagel, akt. Kohle, Metalle, wie Cu, Ag, Co, Mn, ferner SiO₂, ZrO₂, ThO₂, TiO₂, Ceriterden u. Al₂O₃ oder Aluminiumsilicate. (D. R. P. 657 194 Kl. 12 o vom 29/4. 1928, ausg. 28/2. 1938.) KÖNIG.

Union Carbide & Carbon Corp., übert. von: **James F. Eversole**, Charleston, W. Va., V. St. A., *Formaldehyd aus Methanol* durch katalyt. Dehydrieren bei Temp. zwischen 450—750° in Ggw. eines Metallkatalysators (red. Cu, red. Ag) in Ggw. oder Abwesenheit von W.-Dampf u. vorzugsweise bei n. Druck. (A. P. 2 111 584 vom 22/12. 1932, ausg. 22/3. 1938.) KÖNIG.

Shell Development Co., San Francisco, übert. von: **Herbert P. A. Groll** und **George Hearne**, Berkeley, Calif., V. St. A., *Stabilisieren ungesättigter Carbonylverbindungen*, z. B. Isobutenal CH₂=C(CH₃)CHO, der entsprechenden u. sich leicht explosionsartig polymerisierenden Säure CH₂=C(CH₃)COOH, durch Zusatz von 0,002% bis 2% eines Phenols der Gruppe *Hydrochinon* u. *Pyrogallol*. (A. P. 2 105 284 vom 24/2. 1936, ausg. 11/1. 1938.) ALTPETER.

I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges., Frankfurt a. M., *Darstellung von Schwefelkohlenstoff*. Zur Vermeidung von Verstopfungen in den Verdampfungskammern für S ersetzt man deren keram. Füllungen durch Kohle, auf die sich die nichtflüchtigen Verunreinigungen des S niederschlagen. Die Kohle wird selbst langsam durch Umsetzung mit S aufgebraucht, u. mit der Kohlenasche werden die Verunreinigungen des S aus dem Ofen entfernt. (F. P. 824 965 vom 30/7. 1937, ausg. 21/2. 1938. D. Prior. 19/10. 1936.) ZÜRN.

Alfred Romwalter, Ungarn, *Schwefelkohlenstoff* (I) *neben Arsen u. /oder Quecksilber* aus Sulfiden des As oder Hg u. C (Holzkohle). Man leitet die Sulfide des As oder Hg, gewonnen aus den entsprechenden Erzen durch Erhitzen, unmittelbar in glühende C u. gewinnt durch Kühlen CS₂ u. As oder Hg. (Ung. P. 117 411 vom 28/9. 1936, ausg. 15/12. 1937.) KÖNIG.

X. Färberei. Organische Farbstoffe.

R. Haller, *Zur Kenntnis des Mechanismus der Alizarinrotfärbung*. Beim Beizvorgang haben wir bestimmte Mengen unveränderten Sulforicinat auf der Faser, das mit den Al-Salzen zu Al-Ricinoleaten umgesetzt wird. Nach dem Färben sind Al-Alizarat, Ca-Alizarat u. freie Ricinolsäure als solche, nicht in chem. Vereinigung, auf der Faser, die beiden Alizarate in Juxtaposition. Das zum Entwickeln des Rot unumgängliche Dämpfen bei 1/2 Atü schafft die Bedingungen, unter denen die Vereinigung der beiden Alizarate zum Doppelsalz erfolgt. Sicherlich schm. dann die polymerisierte Fettsäure, dispergiert langsam das sich bildende komplexe Alizarat u. überzieht damit das Äußere der Faser. Der Überzug auf der Faser ist als feste Lsg. von Al-Ca-Alizarat in den modifizierten Fettsäuren zu betrachten. Stellt man dies Syst. im Glas her u. läßt die geschmolzene M. auf Glas erstarren, so ist die Inhomogenität dieses Pseudofilms mit dem Mikroskop festzustellen. (Helv. chim. Acta 21. 302—08. 15/3. 1938. Riehen bei Basel.) SÜVERN.

H. Peters, *Wie quaternäre Verbindungen dem Färber helfen*. Angaben über die Verwendung quaternärer Verbb. beim Abziehen von Färbungen, beim Färben u. bei

der Nachbehandlung, z. B. zur Erzielung besserer Waschechtheit u. wasserbeständiger Appreturen. (Rayon Text. Monthly 19. 167—68. 172. März 1938.) SÜVERN.

S. Wouble, *Notizen über das Färben von Mischgeweben*. Erfahrungen mit Vegan-salz A, das von der I. G. FARBENINDUSTRIE AKT.-GES. empfohlen wird, um die Zers. neutraler saurer u. stabanter Farbstoffe bei längerem Kochen des neutralen Bades zu verhindern, sind mitgeteilt. Es wird zu der Frage Stellung genommen, ob Säure, z. B. Essigsäure, Faltenbildg. besser verhindert u. den Glanz besser erhält als säure-spaltende Salze wie $C_2H_3O_2NH_4$ oder $(NH_4)_2SO_4$. (Text. Colorist 60. 184. 195. März 1938.) SÜVERN.

H. Görlich und **H. Röhling**, *Einiges über das Färben kunstseidener Wirkwaren*. Angaben über die Vorbehandlung der verschied. Kunstseiden u. das Färben mit den verschied. Farbstoffklassen. (Mh. Seide Kunstseide 43. 139—43. April 1938.) SÜVERN.

H. Peters, *Die Verwendung von Chrom beim Färben von Kunstseide*. Einige brit. Patente, die die Verwendung von Cr-Farbstoffen bei Viscose- u. Esterseide betreffen, sind wiedergegeben. (Text. Colorist 60. 55—56. Jan. 1938.) SÜVERN.

—, *Reduzierende Mittel beim textilen Drucken und Färben*. Die Verwendung von Ti-Salzen, Zn-Staub, Hydrosulfiten u. nahestehenden Verbb. sowie die Mitverwendung von Katalysatoren ist behandelt. (Text. Colorist 60. 9—12. 114—16. 128. 173—75. März 1938.) SÜVERN.

J. Wakelin, *Anwendungsmöglichkeiten synthetischer Harze beim Färben, Drucken und Fertigmachen*. Die Verwendung synthet. Harze zum Färben von Baumwolle mit sauren Farbstoffen, mit Küpenfarbstoffen, als Reserven, zum Waschechtmachen substantiver Färbungen u. zum Erschweren, Entglänzen u. anderen Zwecken ist geschildert u. an Beispielen erläutert. (Text. Colorist 60. 157—60. März 1938.) SÜVERN.

A. Mattern, *Matt-, Lack- und Bronzedruck*. Verschied. Ausführungsformen sind durch Beispiele erläutert. (Melliand Textilber. 19. 373—76. April 1938.) SÜVERN.

H. P. Baumann, *Das Ausbrennverfahren*. Die Erzeugung von Musterungen, auch farbigen auf Geweben aus Natur- u. Kunstseide durch Carbonisieren mittels $AlCl_3$ ist beschrieben. (Text. Colorist 60. 193—95. März 1938.) SÜVERN.

—, *Neue Farbstoffe und Musterkarten*. *Küpendruckschwarz GL Mikropulver u. Mikroteig* der GESELLSCHAFT FÜR CHEM. INDUSTRIE IN BASEL läßt sich ohne bes. Zusätze drucken u. reoxydiert sich rasch nach dem Dämpfen, so daß Ausbluten beim Waschen nicht zu befürchten ist. Im Baumwoll- u. Kunstseidedruck arbeitet man nach den üblichen Verfahren. Der Farbstoff gibt tiefschwarze Drucke von sehr guter Licht-, Wasch- u. Cl-Echtheit. *Chlorantilichtgrün CLL pat.* färbt Baumwolle, mercerisierte Baumwolle u. Kunstseide im neutralen Na_2SO_4 -Bade unter Zusatz von Ultravon W oder Albatex PO, ist beständig in CaO-haltigem W., die Färbungen sind sehr gut lichtecht. Neue Cibanonbrillantgrünmarken sind *Cibanonbrillantgrün BF(P)*, *2 B(P)*, *2 G(P)* u. *4 G(P)*, sie sind durch bes. lebhaften Ton u. sehr gute Echtheitseigg. ausgezeichnet. Sie färben pflanzliche Fasern u. Kunstseide, sind leicht lösl., egalisieren gut, sind sehr gut bis gut lichtecht, vorzüglich wasch-, sodakoch-, Cl- u. superoxydecht, in Baumwolle-Kunstseidemischgeweben wird Kunstseide tiefer gefärbt als Baumwolle. Auf Naturseide erhaltene Färbungen sind vorzüglich wasch- u. walkecht. Für den Direktdruck auf Baumwolle u. Kunstseide eignet sich die BF(P) Teig konz.-Marke für sich allein oder mit Cibanongelb GC Teig für lebhaftes Grün- bis Gelbgrüntöne. Karten der Firma zeigen Färbungen auf Mischgewebe Wolle-Viscose, Strumpfunanzen auf Wolle-Viscose u. Halbwoolltrikot plattiert, Cibanonblau 2 R(P), Cibanondunkelblau MBA(P) u. Cibanonschwarz BAN(P) doppelt konz. in ihrer Eignung für den Buntwebeartikel, ferner Polycytechtfarbstoffe, Cibanaphthole u. Basen auf Baumwollgarn u. Chlorantilichtfarbstoffe u. andere direkte Farbstoffe auf Papier. (Mh. Seide Kunstseide 43. 176—77. April 1938.) SÜVERN.

—, *Neue Farbstoffe und Chemikalien*. *Pontachromblauschwarz BB* der E. I. DU PONT DE NEMOURS AND CO. INC. gibt volle blumige Töne u. eignet sich auch für Marineblau, bes. auf Cr-Beize. Der Farbstoff egalisiert gut, färbt gut durch u. zieht gut aus, für alle prakt. Zwecke ist er genügend löslich. Er färbt Wolle in allen Formen u. allen Apparaten. *Du Pont Alizarinblauschwarz B* u. *BB* geben auf Wolle bläuliche Grautöne, die erstgenannte Marke etwas bläulere u. klarere, eignen sich für die App.-Färberei, u. färben unverspinnene Wolle, Garn u. Stück. *Du Pont Chromatbraun EBR* gibt auf Wolle rötlich schokoladebraune Töne, der Farbstoff eignet sich für lose Wolle u. Kammzug. — *Diazobrillantorange GGA extra konz.* der GENERAL DYESTUFF CORPORATION gibt nach dem Diazotieren u. Entwickeln mit Entwickler A auf Baumwolle

oder Kunstseide klare rötlichorange Töne von sehr guter Waschechtheit u. ausgezeichnete Atzbarkeit. Auch für ätzbare Braunkombinationen wird es empfohlen. *Supramin-reinblau GL* gibt aus schwach saurem Bade auf Wolle klare grünlichblaue Töne von guter Licht-, W.-, Salzwasser-, Wasch- u. Schweißechtheit u. eignet sich bes. für Wirkwaren. Es ist echt gegen mäßige Walke, ist sehr gut carbonisier- u. dekaturecht, Chromieren macht den Ton etwas trüber. Der Farbstoff zieht aus neutralem Bade gut aus, eignet sich für Mischgewebe u. hat gute Affinität für reine u. Sn-erschwerete Seide. — *Durazolechtrubinblau BS* der IMPERIAL CHEMICAL INDUSTRIES LTD. ist einer der lichtechtesten direkten Baumwollfarbstoffe. Sehr gut lichtecht ist auch *Durazolechtviolett BS*, es egalisiert sehr gut, zieht aber nur mäßig aus u. wird für die Kettfärberei u. das Pflatschen, sowie für Regenmantelstoffe, die mit Kautschuk wasserdicht gemacht werden, sowie für Jute, Leder u. Papier empfohlen. (Rayon Text. Monthly 19. 210. März 1938.)

SÜVERN.

A. v. Lagorio und **E. Ristenpart**, *Der gegenwärtige Stand der Farbmessung*. Der Aufbau des OSTWALDschen Meßverf. ist entwickelt, ältere Meßverf. sind besprochen. (Melliand Textilber. 19. 361—63. April 1938.)

SÜVERN.

I. H. Godlove, *Farbmessung in der Farbstoffindustrie unter besonderer Bezugnahme auf Echtheitsproben*. Allg. Besprechung des Wesens der Farbe u. ihrer Messung durch subjektive u. apparative Methoden. Anregungen für eine Verbesserung der Echtheitsstufen. (Amer. Dyestuff Reporter 27. 148—56. 21/3. 1938.)

FRIEDEMANN.

Erich Peuster, *Das Nomogramm als Hilfsmittel bei der Ermittlung der Einzelfarbstoffgewichte ohne Rechenarbeit durch einfaches Ablesen ermöglicht*. (Dtsch. Färber-Ztg. 74. 199 bis 200. 17/4. 1938.)

SÜVERN.

E. I. Du Pont de Nemours & Co., Wilmington, Del., übert. von: **William H. Lycan**, South Milwaukee, Wis., V. St. A., *Farbstoffe und Farbstoffzwischenprodukte der Anthrachinonreihe*. Man kondensiert Halogen (Amino)-benzanthrone, die Halogen (Aminogruppen) in peri-Stellungen des Benzanthrons enthalten, mit α -Amino (Chlor)-anthrachinon-2,1-(N)-benzacriconen in üblicher Weise u. behandelt gegebenenfalls die erhaltenen Imide mit sauren oder alkal. Kondensationsmitteln. — Man erhitzt 34 (Teile) 5-Aminoanthrachinon-2,1-(N)-benzacricon (V), 32 Bz-1-Brombenzanthron (II), 25 wasserfreies Natriumacetat u. 0,4 Cu-Acetat in 450 geschmolzenem Naphthalin 6—20 Stdn. am Rückflußkühler, kühlt dann auf 180° ab, verd. mit 450 o-Dichlorbenzol (I), filtriert, wäscht mit 200 I, vertreibt die restlichen Lösungsmittel mit W.-Dampf u. wäscht mit heißem Wasser. Der Farbstoff, ein dunkelbraunes Pulver, färbt Baumwolle (III) aus violetter Küpe schwach violett. In ähnlicher Weise erhält man III schwach violett färbende Farbstoffe aus: II + 8-Aminoanthrachinon-2,1-(N)-benzacricon (IV); Bz-1-chlorbenzanthron + IV; II + 4-Aminoanthrachinon-2,1-(N)-benzacricon; II + IV u. V. In ähnlicher Weise erhält man noch Farbstoffe aus: 6,Bz-1-Dibrombenzanthron (VI) + V, färbt III aus blauvioletter Küpe bordeauxrot; 4,3',4'-Trichloranthrachinon-2,1-(N)-benzacricon (VII) + Bz-1-Aminobenzanthron (VIII), färbt III aus violetter Küpe rötlichgrau; 2-Chlorbenzanthron (? d. Ref.) + II, färbt III aus blauvioletter Küpe rötlichorange. — Durch Verschmelzen des Farbstoffs aus II u. V mit AlCl₃ erhält man einen Farbstoff, der III aus schwarzvioletter Küpe schwach bordeauxrot färbt. — Durch Erhitzen des Farbstoffs aus II u. IV mit AlCl₃ in Nitrobenzol erhält man einen Farbstoff, der III aus schwarzvioletter Küpe bläulichbordeauxrot färbt. In ähnlicher Weise erhält man durch Kondensation mit AlCl₃ aus den Farbstoffen aus II + IV u. V, VI + V u. VII + VIII Küpenfarbstoffe, die III in violetten Tönen färben. (A. P. 2 111 074 vom 22/11. 1935, ausg. 15/3. 1938.)

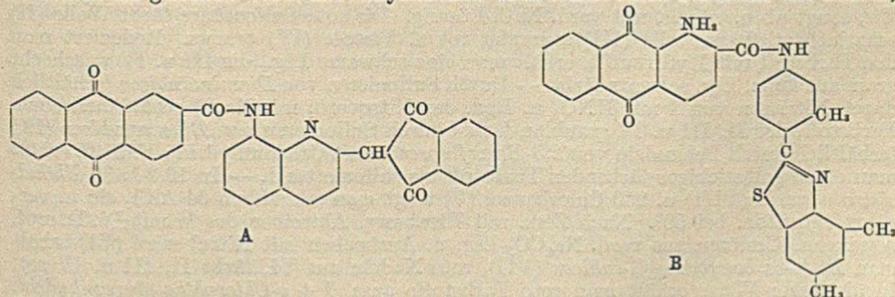
ROICK.

I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges., Frankfurt a. M., *Carbazole der Anthrachinonreihe*. Man läßt auf arom. sek. Amine, in denen mindestens einer der arom. Reste ein Anthrachinonrest ist, Aluminiumhalogenide (I) in Ggw. von organ. Nitrilen, z. B. Benzylcyanid oder Benzonitril (II), die fähig sind, mit I Mol. Verb. zu bilden, einwirken. — Das neue Verf. bietet den Vorteil, daß es sek. Rkk. vermeidet, es gleichgültig ist, ob Acylaminogruppen im Anthrachinonrest enthalten sind u. daß bei merklich geringeren Temp. gearbeitet werden kann als nach dem Verf. des F. P. 793747; C. 1936. I. 1252. — Man trägt 10 (Gewichtsteile) 1,1'-Dianthrimid (III) bei 60° in eine Schmelze aus 60 II u. 22 Aluminiumchlorid (IV) ein u. erhöht langsam die Temperatur. Bei 75° steigt sie plötzlich auf 89°. Man rührt 10 Min. bei 80—85°, gibt nach dem Abkühlen in 110 30%_{ig}. NaOH u. 1000 W., gibt dann bis zur Hypochloritbildg.

Cl-Lauge hinzu u. vertreibt das Nitril mit W.-Dampf. Das erhaltene Diphthaloylcarbazon, gelbe Blättchen aus Nitrobenzol, entspricht dem aus III mit IV u. Pyridin hergestellten Diphthaloylcarbazon. In ähnlicher Weise erhält man Carbazole aus 4,5'-Dibenzamino-1,1'-dianthrimid, 4,8'-Dibenzamino-1,1'-dianthrimid, der Verb. aus 1 Mol. 1,5-Dichloranthrachinon + 2 Moll. 1,5-Aminobenzaminoanthrachinon oder 1-Benzamino-4-β-naphthylaminoanthrachinon. (F. P. 823 843 vom 2/7. 1937, ausg. 27/1. 1938. D. Prior. 4/7. 1936.) ROICK.

Gesellschaft für Chemische Industrie in Basel, Schweiz, N,N'-Dialkylidipyrazolanthronyle. Man führt in Pyrazolanthronen oder Dipyrazolanthronyle mindestens einmal eine verzweigte Alkylgruppe, die keine Alkoxygruppe enthält, ein u. behandelt die erhaltenen Verbb. mit kondensierenden u. (oder) substituierenden Mitteln. — Man erhält *Farbstoffzwischenprodd.* u. rotfärbende *Farbstoffe*, die man zum Färben u. Bedrucken von pflanzlichen Fasern oder Färben von Lacken, plast. Massen u. Acetat-kunstseide u., soweit sie wasserlösl. sind, zum Färben von Wolle oder Seide verwenden kann. — Man erhitzt eine Aufschwemmung von 11 (Teilen) trockenem, gepulvertem *Dikaliumsalz des 2,2'-Dipyrazolanthronyls* (I), 4 wasserfreies K₂CO₃ (IV) u. 100 Nitrobenzol mit 17 *1-Methylbenzol-4-sulfonsäureisopropylester* (II) 16 Stdn. auf 150—160°, läßt erkalten, saugt ab u. kocht abwechselnd mit A. u. W. auf, bis die Filtrate fast farblos ablaufen. Der Farbstoff, ein blautichig rotes Pulver, färbt Baumwolle aus grünstichig blauer Küpe seifecht rot. In ähnlicher Weise erhält man Farbstoffe aus I + *1-Methylbenzol-4-sulfonsäureäthylester* (III), I + II u. III, I + *1-Methylbenzol-4-sulfonsäuremethoxymethylester* u. II. — 33 I, 6 IV, 350 Trichlorbenzol (VI) u. 14 II erhitzt man 10 Stdn. bei 160°. Man erhält *Mono-(N)-isopropyl-2,2'-dipyrazolanthronyl* (V). Man vermischt 11 K-Salz von V mit 0,5 Cu-Acetat u. erhitzt mit 55 *Bromäthyl* 4 Stdn. unter Druck. Man erhält denselben Farbstoff wie aus 11 I + 4,5 III u. 7 II. — Man bromiert *N,N'-Diisopropyl-2,2'-dipyrazolanthronyl* in Oleum von 20% SO₃-Geh. u. erhält ein bronzefarbenes Pulver, das Baumwolle aus blauer Küpe blautichig rot färbt; denselben Farbstoff erhält man, wenn man 2,2'-Dipyrazolanthronyl dibromiert u. dann in die Iminogruppen die Isopropylreste einführt. — Man erhitzt 50 KOH oder NaOH, 40 A. u. 10 N-Isopropylpyrazolanthron (erhältlich durch mehrstd. Erhitzen gleicher Teile *K-Salz des Pyrazolanthrons*, IV u. II in VI u. Abtreiben von VI durch W.-Dampf) 1 Stde. bei 110—115°, kühlt in 1000 W. u. oxydiert den Farbstoff durch Einleiten von Luft. Man erhält nach dem Reinigen mit A. denselben Farbstoff wie aus I + II. — Die weiteren Beispiele erläutern Färbeverf. mit einigen der erhaltenen Farbstoffe. (F. P. 824 111 vom 7/7. 1937, ausg. 1/2. 1938. It. P. 352 427 vom 5/7. 1937. Beide Schw. Prior. 30/7. 1936.) ROICK.

I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges., Frankfurt a. M. (Erfinder: Karl Köberle und Heinrich Scholz, Ludwigshafen a. Rh.), Farbstoffe. Man setzt verküpbare Carbonsäuren, ihre Ester, Halogenide oder Amide mit heterocycl. Aminoverbb. um, deren Aminogruppe mindestens ein austauschfähiges H-Atom enthält, u. wählt die Ausgangsstoffe so, daß mindestens einer von ihnen gefärbt ist. — Man erhält Farbstoffe für die *pflanzliche* u. *tier. Faser*, zum Teil auch zum Färben für *Kunstseide in der Masse*. — Man erhitzt 14 (Teile) *8-Amino-2-chinophthalon*, 13 *Anthrachinon-2-carbonsäurechlorid*, 3 wasserfreies Na-Acetat u. 300 Nitrobenzol 1 Stde. zum Sieden, kühlt ab, saugt ab u. wäscht die gelbliche Verb. mit Äthylalkohol. Man erhält einen Farbstoff der Zus. A,



der pflanzliche u. tier. Faser aus rotbrauner Küpe grüngelb färbt. An Stelle von Nitrobenzol kann man auch Halogenbenzole oder andere organ. Verdünnungsmittel verwenden. In ähnlicher Weise erhält man Farbstoffe aus: *1-Nitroanthrachinon-2-carbon-*

säurechlorid + *Dehydrothiotoluidin*, färbt aus dunkelbrauner Küpe bläulich rot; *3-Aminodiphenylenoxyd* + *1-Nitroanthrachinon-2-carbonsäurechlorid*, färbt pflanzliche Faser (III) aus braunroter Küpe rot; *Anthrachinonbenzocridon-Bz-3-carbonsäurechlorid* (I) + *9-Amino-4-azaphenanthren*, rotes Pulver, färbt Baumwolle aus dunkelvioletter Küpe rot; I + *9-Methylamino-4-azaphenanthren*, blauroter Farbstoff; *2-Aminodiphenylenoxyd* + *Thiazolanthroncarbonsäurechlorid* (II); *9-Amino-4-azaphenanthren* + II, färbt aus violetter Küpe gelb; *1-Aminoanthrachinon-2-carbonsäure* (IV) + *Dehydrothioxyldin* (erhältlich durch Erhitzen von *1-Amino-2,4-dimethylbenzol* mit S), rote Krystalle der Zus. B, färbt III aus violetter Küpe scharlachrot; *Aminophenyl-naphtho-1-(N)-2-thiazol* + IV. (D. R. P. 658 073 Kl. 22b vom 26/6. 1936, ausg. 22/3. 1938. F. P. 823 058 vom 15/6. 1937, ausg. 13/1. 1938. D. Prior. 25/6. 1936.) ROICK.

Gesellschaft für Chemische Industrie in Basel, Basel, Schweiz, *Küpenfarbstoffe*. Man erhitzt Pyrene oder seine Substitutionsprodd., wie Oxy- oder Aminopyrene, Oxy- oder Aminopyrensulfonsäuren, bei 130—250° mit wss. 40—90°/ig. H₂SO₄ u. wählt die Temp. um so höher, je verdünnter die verwendete H₂SO₄ ist. — Die erhaltenen Farbstoffe können noch mit substituierenden u. (oder) kondensierenden Mitteln behandelt werden. — Die Farbstoffe sind schwefelhaltig u. können zum Drucken u. Färben der pflanzlichen Faser Verwendung finden. — 65,4 (Teile) *3-Oxyppyren* (II) trägt man innerhalb von 1½ Stde. bei 10—20° in 270 Schwefelsäuremonohydrat ein u. gibt bei derselben Temp. 240 65°/o SO₃ enthaltende rauchende H₂SO₄ zu, rührt 24 Stdn. bei 20—22°, mischt mit 185 Eis u. erhitzt dann unter Rühren 7 Stdn. auf 190—200°. Nach dem Abkühlen, Absaugen, Auskochen der festen M. mit 3°/ig. Na₂CO₃-Lsg. u. Umküpen erhält man einen Farbstoff, ein schwarzes Pulver, F. über 460°, der Baumwolle (I) aus dunkelgrüner Küpe (III) violett-schwarz färbt. Man erhitzt 10 *3-Oxyppyrendisulfonsäure* mit 200 65°/ig. H₂SO₄ 16 Stdn. bei 190—200°. Nach dem Abkühlen wird mit W. verd. u. die feste M. mit 3°/ig. Na₂CO₃-Lsg. behandelt. Der Farbstoff, ein schwarzes Pulver, F. über 460°, färbt I aus grüner III violett-schwarz. In ähnlicher Weise erhält man Farbstoffe aus: *Pyren*, färbt I aus grüner III schwärzlicholiv; *3-Aminopyren*, färbt I aus brauner III dunkelbraun; *3-Aminopyrenmonosulfonsäure*. — Der Farbstoff aus II färbt chloriert aus dunkelgrüner III violett-schwarz, bromiert aus dunkelgrüner III dunkelbraun. — Wird der bromierte Farbstoff aus II mit *1-Aminoanthrachinon* oder *Anilin* kondensiert, so färbt er, ein schwarzes Pulver, I aus grüner III violett-schwarz. — Wird der Farbstoff aus II nitriert, so färbt er I aus grüner III braunviolett. — In 2 Beispielen werden Färbverf. mit 2 der erhaltenen Farbstoffe erläutert. (F. P. 823 956 vom 6/7. 1937, ausg. 29/1. 1938. E. P. 480 573 vom 30/6. 1937, ausg. 24/3. 1938. Beide Schwz. Prior. 9/7. 1936. Schwz. P. 193 085 vom 9/7. 1936, ausg. 1/12. 1937.) ROICK.

I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges., Frankfurt a. M. (Erfinder: **Heinrich Greune**, Frankfurt, Main-Höchst, und **Gerhard Langbein**, Hofheim, Taunus), *Wasserlösliche Farbstoffe der Rubicenreihe*. Man führt den KW-stoff *Rubicen* C₂₆H₁₄ (I) oder seine Deriv. u. Substitutionsprodd. durch Einführung von Sulfo- oder Carboxylgruppen in bekannter Weise in wasserlös. Verb. über. — Die erhaltenen Verb. sind sowohl saure Farbstoffe für die tier. Faser als auch substantive Farbstoffe für die pflanzliche u. künstliche Faser. — Man verrührt z. B. 10 (Gewichtsteile) I mit 300 Schwefelsäuremonohydrat 1 Stde. bei 20—25°, gibt auf Eis, saugt ab u. wäscht mit verd. NaCl-Lösung. Die rote Sulfonsäure färbt Wolle (II) scharlachrot, Baumwolle (III) stumpfer rot u. Viscose (IV) orange. Reduziert man den Farbstoff mit Hydrosulfit, erhält man eine schwarze Lsg., die III u. IV waschecht grau, aus konz. Lsg. schwarz färbt. — Durch Sulfonieren von *Diaminorubicen* (erhältlich durch Nitrieren von I mit HNO₃ u. Red. der Nitroverb. mit Na₂S) erhält man einen Farbstoff, der II, III u. IV grau-blau färbt; durch Sulfonieren von *Dibenzorubicen* (IX) (erhältlich durch Behandeln von 2,3-Benzofluorenon mit Calciumhydrid), F. 310°, erhält man einen gelbstichiger färbenden Farbstoff als sulfoniertes I. — In 16,3 I, 30 *Phthalsäureanhydrid* (VIII) u. 250 Chlorbenzol (V) trägt man allmählich 54 AlCl₃ ein u. verrührt 1½ Stde. bei 50°. Nach Zers. mit Eiswasser, Abtreiben des V mit W.-Dampf, Absaugen, Umlösen aus verd. Na₂CO₃-Lsg. u. Auskochen mit Nitrobenzol (VI) erhält man *Di-(o-carboxybenzoyl)-rubicen* (VII), rote Nadeln aus VI, färbt II, III u. IV rot. In ähnlicher Weise erhält man rote Farbstoffe aus: I + *o-Chlorphthalsäureanhydrid*, *3,6-Dichlorphthalsäureanhydrid* oder *Naphthalin-2,3-dicarbon säureanhydrid*; IX + VIII; I + *Bernsteinsäureanhydrid*; I + *Maleinsäureanhydrid*. Aus 16,3 I u. 7,5 VIII erhält man *Mono-(o-carboxybenzoyl)-rubicen*. — Man nitriert VII mit HNO₃ u. reduziert die

Nitroverb. mit Hydrosulfit u. Na_2CO_3 , III u. IV wird in grauen bis schwarzen Tönen gefärbt. — Das Chloracetylderiv. von I (erhältlich aus I u. Chloressigsäureanhydrid mit AlCl_3) erhitzt man in sd. Pyridin u. läßt Cl-Lauge zutropfen, verd. mit W., kocht auf, filtriert, säuert an, saugt ab, wäscht neutral u. trocknet, die erhaltene Carbon-säure färbt III u. IV rot. (D. R. P. 655 649 Kl. 22b vom 2/2. 1936, ausg. 20/1. 1938.) ROICK.

I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges., Frankfurt a. M. (Erfinder: **Heinrich Greune**, Frankfurt, Main-Höchst, und **Gerhard Langbein**, Hofheim, Taunus), *Küpenfarbstoffe der Rubicenreihe*. Man behandelt Aroyl-o-carbonsäuren des *Rubicens* (I) oder seiner Derivv. (erhältlich nach D. R. P. 655 649; vgl. vorst. Ref.) mit sauren Kondensations-mitteln u. führt in die erhaltenen Verb. gegebenenfalls Substituenten ein oder kondensiert I oder seine Derivv. in Ggw. von sauren Kondensationsmitteln mit o-Dicarbon-säureanhydriden bei erhöhten Temperaturen. — Man erhält wertvolle Küpenfarbstoffe. — Man erhitzt 10 (Gewichtsteile) des aus I u. *Phthalsäureanhydrid* (III) erhältlichen Farbstoffs (D. R. P. 655 649, Beispiel 6) $\frac{1}{4}$ Stde. in 200 konz. H_2SO_4 unter Rühren auf 130°, gibt auf Eis, saugt ab u. wäscht neutral. Der erhaltene Farbstoff (IV) färbt Baumwolle (II) aus olivbrauner Küpe violett. — Man trägt 10 des Farbstoffs aus I u. o-Chlorphthalsäureanhydrid bei etwa 120° in 100 geschmolzenes Natriumaluminium-chlorid ein, heizt $\frac{1}{2}$ Stde. auf 170—180° u. arbeitet wie oben auf. II wird aus oliv-brauner Küpe in violetten Tönen gefärbt. In ähnlicher Weise erhält man Küpen-farbstoffe aus den Farbstoffen nach D. R. P. 655 649, u. zwar aus den aus: I + *Naph-thalin-2,3-dicarbon-säureanhydrid* (Beispiel 7) u. *Dibenzorubicen* + III (Beispiel 8) erhält-lichen Farbstoffen. Sie färben rubinrot u. korinth. — IV bromiert färbt etwas blau-stichiger als der Ausgangsfarbstoff. — IV nitriert u. dann reduziert färbt II grau bis schwarz. — Man schm. 8 I, 8,5 III u. 50 ZnCl_2 bei etwa 200°, erhitzt 15 Min. auf 280° läßt erkalten u. kocht die Schmelze mit W. u. dann mit verd. NaOH aus. Man erhält den Farbstoff IV. (D. R. P. 656 554 Kl. 22b vom 2/2. 1936, ausg. 9/2. 1938.) ROICK.

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

B. W. Gonser und **S. Epstein**, *Metalle und Legierungen im Druckereigewerbe*. I. II. Werkstoffe für Drucktypen u. -platten. (Metals and Alloys 8. 3—7. 59—62. 63—66. Jan./Febr. 1937.) GEISZLER.

C. C. Downie, *Die elektrolytische Entfernung von Farbe und Lack von verzinneten Oberflächen*. Die Entfernung von Farb- u. Lackresten aus Weißblechdosen wird dadurch erleichtert, daß man sie in einer NaOH-NaCl-Lsg. anod. schaltet. Die entstehenden Gasblasen heben die Lackhäute ab. (Metal Clean. Finish. 9. 1018—22. Dez. 1937. Glasgow.) KUTZELINGG.

J. Marwedel, *Wiederaufarbeitung verschmutzter flüchtiger Wasch- und Lösungsmittel*. Vf. behandelt die Wiederaufarbeitung verschmutzter, nitrocellulose-haltiger Wasch- u. Lösungsmittel u. teilt eine einfache, ungefährliche Arbeitsweise, die auf einer W.-Dampfdest. basiert, mit. (Farbe u. Lack 1937. 465. Schram-berg.) PANGRITZ.

—, *Destillation verschmutzter Lösungsmittel*. (Vgl. vorst. Ref.) Mitt. einer zweiten prakt. erprobten Arbeitsweise (Dest. unter Verwendung schmiedeeiserner einfacher Dest.-Blasen mit Helm, wassergekühlter Kühlschlange u. eines elektr. beheizten, allseitig ummantelten Fl.-Bades mit Heißdampfzylinderöl). (Farbe u. Lack 1937. 522.) PANGRITZ.

Otto Merz, *Wiederaufarbeitung verschmutzter flüchtiger Wasch- und Lösungsmittel*. Ergänzung zu den beiden vorst. referierten Arbeiten. Bei Dest. mit W.-Dampf ist ein nachheriges völliges Abtrennen von W. durch Aussalzen nicht immer möglich. Es wird deshalb vorgeschlagen, die Dest. derart vorzunehmen, daß zuerst mit indirektem Dampf bis 100° dest. (Gewinnung der wasserlösl. Lösungsmittel) u. dann zusätzlich mit direktem Dampf dest. wird (Gewinnung der nicht wassermischbaren Lösungsmittel). Der schlammige Rückstand muß in noch heißem zähfl. Zustand durch die Boden-öffnung der Destillierblase entfernt werden. (Farbe u. Lack 1938. 101—02. 2/3. 1938.) SCHEIFELE.

F. P. Veitch, *Normen für die Typen und Qualitäten von Terpentinöl*. Geschichtliche Entw. der Normungsarbeiten für Terpentinöl. (Ind. Standardizat. commerc. Standards Month. 9. 1—4. Jan.) SCHEIFELE.

S. N. Uschakow, *Die Synthese von plastischen Massen*. Teil 3. (Teil 2 vgl. C. 1938. I. 1006.) Zusammenfassende Übersicht. Es werden im einzelnen behandelt: Cellulosederiv., Nitrocellulose, Acetylcellulose, Celluloseester u. -äther, sowie die Herst. von plast. Massen auf der Grundlage der Cellulosederiv.; eiweißhaltige plast. Massen sowie pech- u. bitumenhaltige Massen. (Natur [russ.: Priroda] 26. Nr. 8. 29—38. Aug. 1937.) KLEVER.

Noël Dejarne, *Die Bedeutung der Wasserreinigung in der Industrie der plastischen Massen*. (Vgl. C. 1938. I. 437.) Es wird die Enthärtung des Kesselspeisewassers durch Soda u. Zeolithe, Enteisung u. Chlorung, sowie bekannte Methoden der Untert. besprochen. (Rev. gén. Matières plast. 13. 205—10. Juni 1937.) MANZ.

N. N. Murty und **H. K. Sen**, *Die fluorometrische Bestimmung des Säure- und Verseifungswertes von Lack*. Bei der Titration dunkel gefärbter Lacke oder verseifter Lsgg. in Ä.lösl. Harze gibt Thymolblau keinen scharfen Endpunkt. Bestimmt man den Endpunkt der Titration im durch WOOD-Filter filtrierten Hg-Licht, so ist auch hier die grüne Endfarbe durch den dunklen Lack verdeckt. Bei Anwendung von β -Naphthol gibt es einen sehr scharfen Übergang in violette Fluorescenz. Der Endpunkt dieser Titration liegt zwischen dem mit Thymolblau u. grüner Fluorescenz bestimmten. Er ist durch das Auftreten einer deutlich aschgrauen Fluorescenz zwischen dem Übergang von Grün zu Violett gekennzeichnet. Die auf diese Weise bestimmten Säure- u. Verseifungswerte von Lack u. Harzen stimmen gut mit den nach der potentiometr. Meth. (Chinhydronelektrode) bestimmten überein. (Analyst 63. 181—82. März 1938. Ranchi, Bihar, India, Indian Lac Research Inst. P. D. NANKUM.) HAEVECKER.

Rudolf Jahn, Wien, *Metalverbindungen*. Geschmolzenes Metall wird durch eine Zerstäuberdüse in einen Fl.-Nebel verwandelt u. in diesem Zustand zur Verdampfung gebracht. Das dampfförmige Metall wird mit einem Gas oder Dampf, z. B. Luft oder W.-Dampf behandelt. Die zur Erzeugung der Rk.-Temp. u. der zum Verdampfen der Metallteilchen erforderlichen Temp. benötigte Wärme soll durch einen zweiten exotherm verlaufenden chem. Prozeß geliefert werden. Das Verf. dient z. B. zur Herst. von Zinkweiß. (Oe. P. 152 180 vom 7/2. 1935, ausg. 10/1. 1938.) HORN.

E. I. du Pont de Nemours & Co., Del., übert. von: **Keith H. Butler**, Elmhurst, **Rodolphe A. Gagnon**, Marshallton, Del., und **James D. Prince**, Lithicum, Heights, Md., V. St. A., *Weißpigmente*. In wss. Lsg. wird eine Umsetzung nach $ZnSO_4 + Ca(SH)_2 \rightarrow ZnS + CaSO_4 + H_2S$ bewirkt. Innerhalb von 5 Min. bis 1,5 Stdn. wird der Nd. abgetrennt, dann gewaschen u. getrocknet. Eine der Komponenten kann im Überschub sein. (A. P. 2 112 357 vom 27/3. 1935, ausg. 29/3. 1938.) MÖLLERING.

E. I. du Pont de Nemours & Co., Del., übert. von: **James B. Nichols**, Wilmington, Del., V. St. A., *Weißpigmente*. TiO_2 oder weiße, unlösl. Ti-Verbb. werden durch Zusatz einer Fluorverb. in der Deckkraft verbessert. Geeignet sind u. a. NaF , MgF_2 , CaF_2 , Na_2SiF_6 , $MgSiF_6$. Die Pigmente sind für nicht wss. opake Lacke geeignet. — Nach A. P. 2 113 381 werden ZnO , ZnS , *Lithopone* mit denselben wie vorst. angegebenen unlösl. Fluorverb. versetzt. (A. PP. 2 113 330 u. 2 113 381 vom 1/7. 1935, ausg. 5/4. 1938.) MÖLLERING.

E. I. du Pont de Nemours & Co., übert. von: **Thomas A. Martone**, Wilmington, Del., V. St. A., *Herstellung eines wasserunlöslichen Pigmentes* durch Zusammenmischen wss. Lsgg. zweier Verbb., die ohne Oxydation miteinander reagieren, wobei eine der Lsgg. ein wasserlösl. Sulfat eines acetylierten, ungesätt., n., prim. Alkohols von 12 bis 18 C-Atomen im Mol. enthält u. beide Lsgg. frei von emulgierten Ölen sind. Beispiel: 30 (g) Bleioxyd, 11 Essigsäure (56%₀ig), 2 Na-Sulfat des acetylierten techn. Oleylalkohols, $9\frac{1}{2}$ $Na_2Cr_2O_7$ u. 8 H_2SO_4 (66%₀ig) werden in 2 Gefäßen mit W. angesetzt u. nach Abkühlen vermischt. Einzelheiten sind angegeben. (A. P. 2 107 159 vom 30/11. 1934, ausg. 1/2. 1938.) BRAUNS.

Arthur L. Parker, Cleveland, O., V. St. A., *Schutzüberzüge* für Leichtmetalllegierungen. Leichtmetalle, wie Al oder Al-Legierungen, werden mit einem dünnen Film eines die Korrosion verhinndernden Stoffes überzogen; das Mittel besteht aus einer Stearinsäureverb., wie Zn-, Al- oder Pb-Stearat in Verb. mit Lackgrundstoffen, die in solchen Mengen zugesetzt werden, daß ein fester Anstrichfilm entsteht, der nicht abplatzt u. von Hand nicht abgegriffen wird. (A. P. 2 102 214 vom 6/11. 1934, ausg. 14/12. 1937.) WITTHOLZ.

David Ronald, Falkirk, und Birkett Wylam, Edinburgh, England, Überzug für Holz-, Stein- und Zementflächen, bestehend aus einer dicken, plast. M. folgender Zus.: 5 lb 10 (oz) Bleiweiß, 2 lb 11 Zinkweiß, 2 lb 8 Standöl, 1 lb 8 Goldleim, 1 lb 1 gelbe Italienerfarbe u. 2 oz rote Venetianerfarbe. — Die M. wird nach dem Antrocknen mit Granitstückchen eingestäubt u. dann kommt ein gleicher Auftrag drüber. (E. P. 478 021 vom 13/11. 1936 u. 23/9. 1937, ausg. 10/2. 1938. Zus. zu E. P. 447 305; C. 1936. II. 3364.) BRAUNS.

I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges., Frankfurt a. M., Anstrichmasse für Metall, Porzellan oder dgl. auf Basis von H₃PO₄, Mineralpigmenten u. a. Stoffen mit einem gewissen Zusatz von Al(OH)₃. Beispiel: Man mischt 100 (Teile) CuSiO₃, 100 TiO₂, 50 reversibles, koll. Al(OH)₃ u. 320 wss. H₃PO₄. D. 1,215 bei 20°. Die M. gibt einen prioren Anstrich auf Holz. (F. P. 824 517 vom 19/7. 1937, ausg. 10/2. 1938. D. Prior. 4/8. 1936.) BRAUNS.

Hercules Powder Co., Wilmington, Del., übert. von: Malcolm C. Moore, Newark, V. St. A., Nitrocelluloseemulsionen. Mit W. nicht mischbare Nitrocellulosegg. werden mit Hilfe eines Emulgiermittels mit W. emulgiert. Dieses Emulgiermittel besteht aus Methylcellulose u. dem Na-Salz des Schwefelsäurehalbesters eines höher mol. aliph. Alkohols. Die Methylcellulose soll nicht mehr als 0,65 Gewichts-% der nichtflüchtigen Bestandteile der Nitrocellulosegg. betragen. — I. Nitrocellulose (1/2 sec) 18%, Dammarharz 5,4, Ricinusöl 6,0, Dibutylphthalat 3,0, ZnO 18,0, Butanol (7,6% zum Anfeuchten der Nitrowolle) 8,8, A. 3,6, Lackbenzin 10,6, Toluol 1,8, Octylacetat 12,4, sek. Hexylacetat 12,4. Die Nitrocellulosegg. enthält 18% ZnO u. ist mit dest. W. emulgiert, das 0,4% Methylcellulose u. 0,5% Natriumlaurylsulfat enthält (2 Teile Nitrocellulosegg. + 1 Teil dest. W.). — II. Nitrocellulose (1/2 sec) 18%, Dammarharz 5,4, Weichmacher (2 Teile Ricinusöl, 1 Teil Lindöl) 9,0, Blaupigment (32 Teile Chinablau, 3 Teile TiO₂) 7,0, A. 3,6, Butanol (7,6% für Nitrowolle) 11,55, Toluol 1,8, Lackbenzin 13,35, sek. Hexylacetat 15,15, Octylacetat 15,15. Die Emulsion besteht aus 2 Teilen Nitrocellulosegg., 1 Teil dest. W., das 0,4% Methylcellulose u. 0,5% gereinigtes Natriumlaurylsulfat enthält. — III. Nitrocellulose (1/2 sec) 20,0, Dammarharz 5,4, Dibutylphthalat 3,0, Trikresylphosphat 2,6, geblasenes Ricinusöl 5,4, Ruß 2,0, Octylacetat 13,9, sek. Hexylacetat 13,9, Butanol (8,6% für Nitrowolle) 14,0, Lackbenzin 13,8, Toluol 2,0, A. 4,0. 200 Teile der Lackphase werden mit 80 Teilen dest. W., das 0,3% Methylcellulose, 0,5% gereinigtes Natriumlaurylsulfat u. 1,0% sulfuriertes Ricinusöl enthält, emulgiert. Die Emulgierung erfolgt in einer Koll.-Mühle oder einem Homogenisator. Die Emulsionen weisen sehr hohe Stabilität u. Widerstandsfähigkeit gegen Brechen auf. (A. P. 2 105 155 vom 7/2. 1935, ausg. 11/1. 1938.) WITTHOLZ.

Ellis-Foster Co., New Jersey, übert. von: Carleton Ellis, Montclair, N. J., V. St. A., Harnstoffharzlacke. Die bei der Kondensation von Harnstoff mit Aldehyden in Ggw. von Säuren oder sauren Salzen erhaltenen Sirupe geben mit dem gleichen Vol. Aceton verd. einen brauchbaren Anstrich auf Metall. 15 (Teile) Harnstoff, 15 Phthalsäureanhydrid, 60 gewöhnliche CH₂O-Lsg. (wss., 37—40%ig) werden im offenen Kolben 12—15 Min. erhitzt, gegebenenfalls länger, bis die Lsg. klar geworden ist. Diese Lsg. ist für Firnisse, Lacke, Farben, Emailen u. Imprägniermittel verwendbar u. mit Harzen, Nitrocellulose, Celluloseester u. -äther, auch mit wss. oder alkal. Schellacklsg. verträglich. — I. Gleiche Vol.-Teile 20%ig. Harnstoffharzlg. in Bzl.-A. (2:1), 20%ig. Lsg., alkohollösl. Nitrocellulose, gelöst in wasserfreiem A., enthaltend 5% Äthylacetat. II. 3 Teile 20%ig. Harnstoffharzlg. in einem Gemisch von Cyclohexanol in Bzl. u. 1 Teil obengenannter Nitrocelluloselösung. III. 2 Teile 20%ig. Harnstoffharzlg. in Benzylalkohol, 1 Teil Nitrocelluloselösung. Lack I ist klar, II u. III schwach trübe. Sie geben transparente Filme. Auch kann das Harnstoffharz in einer Mischung aus Butylalkohol u. Xylol gelöst werden, zu der trüben Lsg. wird Benzylalkohol gegeben, bis sie klar ist. Darauf wird eine kleine Menge Butylacetat u. Nitrowolle zugefügt, als Weichmacher Ricinusöl. (A. P. 2 102 114 vom 9/6. 1930, ausg. 14/12. 1937.) WITTHOLZ.

Hercules Powder Co., übert. von: Jacob M. Schantz, Wilmington, Del., V. St. A., Chlorkautschuklacke. Diese Lacke enthalten Chlorkautschuk u. bzw. oder Chlorkautschukhydrochlorid u. bes. hochoerhitztes Holzöl, auch besitzen diese Lacke die guten Eigg. der bekannten Chlorkautschuklacke, wie Zähigkeit, schnelle Trocknung, chem. Widerstandsfähigkeit u. dgl., jedoch nicht ihre Nachteile, wie Gelierung, Runzel- u. Eisblumenbildung der Filme. Der Cl-Geh. soll vorzugsweise 50—68% betragen. An Stelle von Chlorkautschuk können auch ähnliche chlorierte Stoffe, wie Guttapercha, Balata u. dgl. verwendet werden. Das hochoerhitzte, sogenannte „thermolysierte“ Holzöl

wird durch rasches Erhitzen auf 600° F erhalten; es erstarrt dann während des Erhitzens nicht gelartig, wird aber nur solange auf dieser Temp. gehalten, bis es die gewünschten Eigg. aufweist, allzulanges Erhitzen zerstört die trocknenden Eigg. des Öles (vgl. A. P. 1 903 686; C. 1933. II. 1112). — Schutzanstrich für Metall: I. Chlorkautschuk (Chlorkautschukhydrochlorid) 20 Gewichtsteile, „thermolysiertes Holzöl“ 10, Chromgelb 15; II. Chlorkautschuk (Chlorkautschukhydrochlorid) 20 Gewichtsteile, Leinölstandöl 10, Chromgelb 15, Beständigkeit gegenüber 10⁹/₁₀ig. HCl-Lsg.: I. 16 Tage, II. 6 Tage; gegenüber 2⁰/₁₀ig. NaCl-Lsg.: I. 5 Monate, II. 16 Tage. — Holzanstrich: III. Chlorkautschuk(-hydrochlorid) 20 Gewichtsteile, „thermolysiertes“ Holzöl 60, Eisenoxyd 200; IV. Chlorkautschuk(-hydrochlorid) 20 Gewichtsteile, Leinölstandöl 60, Eisenoxyd 200. Beständigkeit gegen atmosphär. Einflüsse: III. nach 6 Monaten nicht angegriffen, IV 35 Tage. Als Lösungsm. dient vornehmlich ein Gemisch von Xylol 15, VM- u. P.-Naphtha 10, Lackbenzin 50. (A. P. 2 103 186 vom 2/7. 1935, ausg. 21/12. 1937.)

WITTHOLZ.

Baltimore Paint and Color Works Inc., übers. von: **Leroy W. Shuger**, Baltimore, Md., V. St. A., *Überdecken des Geruches von Farben, Lacken und dergleichen*. Einem Lack für Innenanstrich werden auf 1300 Gewichtsteile Amylbutyrat 6,0, Benzylacetat 21,6, Phenyläthylalkohol 31,2, Citral 5,6, Geraniol 20,0, Phenylelessigsäure 7,8, Cumarin, kryst. 7,8 zugesetzt. Der Lack kann z. B. enthalten: Titanpigment 1000 pounds, Lack 49¹/₂ (gallons), erhitztes Leinöl 8¹/₄, Lackbenzin 33, Kobalttrockner 1¹/₂. Der Lack besteht aus Harzester 100 pounds, Chinaholzöl 24 (gallons), erhitztes Leinöl 6, Lackbenzin 45. Die zum Überdecken des Geruches zu verwendenden Substanzen müssen sorgfältig ausgewählt sein, so dürfen diese Stoffe die Eigg. der Filme nicht verändern. Vanillin ist z. B. nicht zu verwenden, da es die Farbe verändert. (A. P. 2 103 830 vom 20/5. 1936, ausg. 28/12. 1937.)

WITTHOLZ.

Walter Maass, Wien, *Alkydharz*. Der Zusatz von *geschwefelten Ölen* bei der Herst. von Harzen aus mehrbas. Säuren, mehrwertigen Alkoholen u. Ölen ermöglicht die Durchführung in einem Arbeitsgang. Die *Schwefelung* kann auch während der Harz- bldg. erfolgen. — Z. B. werden 100 *geschwefeltes Leinöl*, 50 *Phthalsäureanhydrid* u. 25 *Glycerin* bei 200—280° bis zum einheitlichen Prod. kondensiert. Die Prodd. sind witterungsbeständig, schnell trocknend u. liefern einen gleichmäßigen Film. (Oe. P. 152 576 vom 25/6. 1936, ausg. 25/2. 1938.)

NIEMEYER.

Canadian General Electric Co., Ltd., Toronto, Ontario, Can., bzw. **General Electric Co.**, übers. von: **Paul F. Schlingman**, Schenectady, N. Y., und **Roy H. Kienle**, Bound Brook, N. J., V. St. A., *Alkydharz*. *Maleinsäure*, ein *mehrwertiger Alkohol* u. eine *Eleostearinsäureverb.* werden bis zur Bldg. eines nichtschm. Harzes erhitzt. (Can. P. 369 326 vom 4/4. 1935, Auszug veröff. 19/10. 1937.) NIEMEYER.

E. I. du Pont de Nemours & Co., Wilmington, Del., übers. von: **James B. Bullitt jr.**, Swarthmore, und **Donald E. Edgar**, Philadelphia, Pa., V. St. A., *Harzartige Stoffe*. *Harnstoff-CH₂O-Kondensationserzeugnisse* werden, zweckmäßig in Lsg., mit Kondensaten erhitzt, die aus mehrbas. Säuren, wie *Phthalsäure* u. durch Erhitzen mehrwertiger Alkohole, wie *Glycerin*, mit bei 160—200° F mit Luft geblasenen trocknenden oder halbtrocknenden Ölen, wie *Lein-, Baumwollsamens- oder Sojabohnenöl*, erhaltenen Erzeugnissen erhalten wurden. (A. P. 2 112 556 vom 9/10. 1935, ausg. 29/3. 1938.)

DONAT.

Carbide and Carbon Chemicals Corp., New York, übers. von: **Carlton Read Ferris** und **Estol Taylor Carte**, Charleston, W. Va., V. St. A., *Gewinnung von thermoplastischen, hitzeempfindlichen Kunstharzen*, wie *Polystyrol*, *Polyvinylacetat*, *Polyvinylchlorid* oder Mischpolymerisaten von Vinylchlorid u. Vinylacetat. Lsgg. der Kunstharze werden in einen Trockner zerstäubt, durch den ein heißes, indifferentes Gas (N₂, H₂, CH₄, deren Mischungen, Vinylchlorid, überhitzter Acetondampf, Luft) mit einer Temp. von ca. 180° streicht. Das trockene Pulver kann mit dem Gas fortgeführt u. an geeigneter Stelle abgesetzt werden. Vorr. zur Durchführung des Verfahrens. (E. P. 475 635 vom 9/6. 1937, ausg. 23/12. 1937. F. P. 821 854 vom 13/5. 1937, ausg. 15/12. 1937. Beide A. Prior. 19/6. 1936.)

PANKOW.

I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges., Frankfurt a. M., übers. von: **Georg Wick**, *Bitterfeld*, *Verformen von Polyvinylchlorid*. Unbearbeitetes Polyvinylchlorid mit einem Polymerisationsgrad *K* = ungefähr 60 wird ohne Weichmacher u. Alterungsschutzmittel bei einer schnell zunehmenden Temp. von etwa 140° einem Druck unterworfen. Die geformten Gegenstände sind sehr biegsam, dehnbar, durchscheinend u. farblos. (Can. P. 369 959 vom 21/11. 1936, ausg. 16/11. 1937.)

SCHLITT.

Curt H. Dold, Untersuchungen über Alkylphenolharzlacke, unter besonderer Berücksichtigung ihrer materialtechnischen Eigenschaften. Zürich: Promotionsarbeit techn. Wiss. Techn. Hochschule. 1938. (30 S.)

XII. Kautschuk. Guttapercha. Balata.

H. J. Stern, *Latex in der Kautschukindustrie*. Vf. beschreibt die verschied. im Handel zur Verfügung stehenden Latexarten (n., zentrifugierter, aufgerahmter u. eingedampfter Latex), ihre Eigg., Prüfungs- u. Handhabungsmethoden. (Rubber Age [London] 19. 43—47. April 1938.)
BOCK.

Alessandro Beretta, *Die organischen Farbstoffe zur Färbung von elastischem Gummi*. Überblick über die zur Färbung von elast. Gummi geeigneten organ. Farbstoffe u. ihre Verwendungsmöglichkeiten. Ihre Zuordnung zu den verschied. Farbstoffklassen u. Charakterisierung ihrer Eigg. bes. in technolog. Hinsicht. (Boll. Ass. ital. Chim. tess. colorist. 14. 13—22. Febr. 1938. Mailand.)
MITTENZWEI.

E. Schmidt, *Thiokol, ein kautschukähnlicher deutscher Werkstoff*. Die Eigg. u. Verwendungsmöglichkeiten der als Thiokol im Handel befindlichen Rk.-Prodd. von Polysulfiden mit Halogen-KW-stoffen. (Z. wirtschaftl. Fertigung. 42. Nr. 3. 20. 25/3. 1938. Leipzig.)
BOCK.

E. P. Slepuschkina, *Schnellbestimmung von Beschleunigern*. (India Rubber J. 95. Nr. 10. 4—5. 5/3. 1938. — C. 1937. II. 2601.)
PANGRITZ.

Wingfoot Corp., Wilmington, Del., übert. von: **Thomas C. Morris**, Akron, O., V. St. A., *Vulkanisationsbeschleuniger* bestehend aus einer Mischung von einem Mercaptoarylen-thiazol, ZnO u. einer hochmol. Fettsäure (z. B. Stearinsäure), die durch inniges Mischen der einzelnen Bestandteile, durch gemeinsames Ausfällen aus einer Lsg. oder durch Zusammenschmelzen hergestellt ist. Bessere Verteilung in der Kautschukmasse als bei Anwendung der einzelnen getrennten Stoffe. (A. P. 2 108 018 vom 31/10. 1935, ausg. 8/2. 1938.)
PANKOW.

International Latex Processes Ltd., Guernsey, *Kautschukfäden*. Man läßt Kautschukmilch auf ein Koagulierungsmittel durch eine Düse ausströmen, die so weit über die Oberfläche des Koagulierungsmittels hinausragt, daß die Kautschukmilch beim Austritt aus der Düse vom Koagulierungsmittel noch benetzt wird, worauf der koagulierte Faden abgezogen, getrocknet u. zum Rundfaden verzwirrt wird. (F. P. 819 630 vom 23/3. 1937, ausg. 22/10. 1937. E. Prior. 24/3. 1936.)
SCHLITZ.

Soc. de Progrès Technique, Frankreich, Seine, *Mikroporöser Kautschuk*. Die nach F. P. 821 556 hergestellten mikroporösen Kautschukgegenstände werden durch Rahmen aus Weich- oder Hartkautschuk oder Metall verstärkt. Verwendung als Membranen, Diaphragmen oder Filter. (F. P. 48 331 vom 14/8. 1936, ausg. 27/12. 1937. Zus. zu F. P. 821 556; C. 1938. I. 3846.)
PANKOW.

American Hard Rubber Co., New York, übert. von: **Kenneth E. Hunt**, Pequannock, N. J., V. St. A., *Poröser Körper*. Silicagelteilchen werden mit W. zum Füllen der Poren benetzt, worauf die M. mit einem vulkanisierbaren kautschukartigen Binder gemischt, die M. geformt u. in W. mit Dampf vulkanisiert wird. (Can. P. 370 360 vom 16/1. 1937, Auszug veröff. 7/12. 1937. A. Prior. 31/7. 1936.)
PANKOW.

E. I. du Pont de Nemours & Co., Wilmington, Del., übert. von: **William H. Charch**, Buffalo, N. Y., und **Dorothy B. Maney**, Old Hickory, Tennessee, V. St. A., *Kautschuküberzug*. Zwischen Unterlage u. Kautschukschicht dient als Bindschicht eine solche aus einem gehärteten üblichen Vulkanisationsbestandteilen auf u. vulkanisiert in der Form einer wss. Dispersion aufgebracht werden. (Can. P. 370 384 vom 23/3. 1936, Auszug veröff. 7/12. 1937.)
PANKOW.

Juan Francesch, Frankreich (Seine), *Überzug von Kautschuk auf Metall*. Man überzieht das Metall zweckmäßig mit einer Kautschuklsg. oder einem anderen geeigneten Lack, bringt die Kautschukmischung aus Kautschuk, S, Schmirgel, Zn u. Manganoxyd sowie sonstigen üblichen Vulkanisationsbestandteilen auf u. vulkanisiert in der Form unter der Presse. Herst. von Kautschukhuftisen. (F. P. 820 655 vom 16/4. 1937, ausg. 16/11. 1937.)
PANKOW.

International Latex Processes Ltd., Guernsey, *Schlauchförmige Gegenstände aus Kautschuk mit elastischer Einlage*. Man taucht einen Rahmen mit einer Anzahl schrauben-

förmig gewundener Fäden aus Metall oder Faserstoffen in eine wss., gegebenenfalls zu Schaum geschlagene Kautschukdispersion. Nach Entnahme der Schraubenfedern aus dem Dispersionsbad werden die Häutchen zwischen den Schraubengängen der Einlage verfestigt. (F. P. 822 277 vom 26/5. 1937, ausg. 24/12. 1937. It. P. 352 148 vom 25/5. 1937. Beide E. Prior. 27/5. 1936.)

SCHLITT.

XIII. Ätherische Öle. Parfümerie. Kosmetik.

Cecil I. B. Voge, *Riechstoffe und Farbstoffe*. Unter Zugrundelegung der COLLIESchen Hypothese für den Aufbau von chem. Verbb. in der Pflanze: $\text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Zucker} \rightarrow \text{Stärke} \rightarrow \text{Cellulose} \rightarrow \text{Lignocellulose} \rightarrow \text{Terpene} + \text{Bzl. Derivv.} + \text{Pyrone}$, erörtert Vf. die Frage, wie in der Pflanze auf Kosten der Bldg. von Riechstoffen Farbstoffe entstehen können. (Manufactur. Perfumer 2. 214—15. 246—48. Nov. 1937.)

ELLMER.

Ernesto Afferni, *Über die Zusammensetzung des Weihrauchs von Somaliland*. Der Somaliweihrauch stammt von *Boswellia Bhandajiana* u. fällt in gelben, durchsichtigen, etwas weichlichen, aber leicht pulverisierbaren, sehr wohlriechenden Stücken an. Die Rohanalyse ergab in % Feuchtigkeit 4, in W. lösl. Gummi 20, Harz 62, in W. u. A. unlösl. Gummi 8, äther. Öl 4, Verunreinigungen 2. Das äther. Öl hatte E. —6°, D.¹⁵ 0,8736, $\alpha = +11,21^\circ$, Kp. 140°, $n_D^{20} = 1,468$, SZ. 9,5, VZ. 68, Löslichkeit in 96%ig. A. 10%, in 90%ig. A. 12%. Siedeverlauf: bei 140° 5%, 140—165° 15%, 165 bis 175° 50%, 175—182° 20%. Das unlösl. Gummi gibt die Rkk. des *Bassorins*. Das Harz war nach der Reinigung hellgelb, hatte F. 78—84° u. gab ein durchsichtiges, farbloses kristallin. Acetylprod. vom F. 156°. Seine eingehende Unters. ergab, daß es nicht aus Boswellensäure besteht, sondern ein Alkohol der Formel $\text{C}_{30}\text{H}_{52}\text{O}$ ist. (Ann. Chim. applicata 27. 373—81. Aug. 1937. Genua.)

GRIMME.

Ihachiro Miura, *Verwendung von ätherischen Ölen von Waldbäumen in Japan*. Infolge der rationellen Darst. von synthet. Campher hat das bisher als Nebenprod. bei der W.-Dampfdest. des Campherbaumholzes anfallende *Campheröl* an techn. Bedeutung gewonnen. Es dient als Rohprod. für *Terpentinölersatz*, *Eucalyptol*, *künstliches Eucalyptusöl*, *geruchzerstörende u. desinfizierende Öle*, *Terpinyhydrat*, *Terpineol*, *künstliches Pomeranzenöl*, *Safrol*, *Heliotropin*, *Vanillin*, *Linalool*, *Linalylacetat* u. andere. — Von Lauraceenölen wird das Öl aus Blättern u. Zweigen von *Lindera umbellata* f. *hypoglauca* techn. gewonnen; es enthält *Linalool*, *Geraniol*, *Terpene* u. Oxoverbindungen. Das Öl aus dem Holz von *Cinnamomum nominale* Hay (?) enthält 30—70% *Linalool*, ferner *Eugenol*, *Cineol*, *Safrol*, *Dipenten*, *Campher* u. *Terpene*. — Von Coniferenölen sind für die Gewinnung von *Borneol* das Öl von *Abies sachalinensis* Mast (I), *Picea glehni* (II) u. *Chamaecyparis obtusa* S. et Z. von Bedeutung. I D.¹⁵ 0,896 19; $n_D^{20} = 1,472$ 94; $\alpha_D = -33^\circ 39' 24''$; EZ. 76,66; EZ. nach der Acetylierung 85,596; α -Pinengeh. ca. 15%; *Camphengeh.* ca. 26%; *Borneolgeh.* ca. 21%. — II D.¹⁵ 0,9128; $n_D^{20} = 1,4729$; $\alpha_D = +22^\circ 33' 36''$; EZ. 103,65; EZ. nach der Acetylierung 116,201; α -Pinen- + *Camphengeh.* ca. 15%; *Borneolgeh.* ca. 28%. — Öl von *Picea ajanensis*. D.¹⁵ 0,8992; $n_D^{20} = 1,4789$; $\alpha_D = -31^\circ 36' 36''$; EZ. 103,65; EZ. nach der Acetylierung 51,635; α -Pinengeh. ca. 11%; *Camphengeh.* ca. 24%; *Borneolgeh.* ca. 10%. — Weitere Angaben über *Coniferenöle* s. im Original. — Das Öl aus Früchten u. Blättern von *Illicium anisatum* L. kann als Ersatz für Sternanisöl, das Öl von *Xanthoxylum piperitum* DC in Gewürzen u. das Öl aus Blättern von *Prunus macrophylla* S. et Z. als Ersatz für Bittermandel- oder Aprikosenwasser Verwendung finden. (Proc. fifth pacific Sci. Congr. 5. 3919—22. 1934.)

ELLMER.

H. Hilfer, *Ranzidität*. Vf. bespricht den Rk.-Mechanismus der Oxydation beim Ranzigwerden fetthaltiger kosmet. Mittel, ihre Beförderung bei unsachgemäßer Lagerung u. Verpackung, Schutzmaßnahmen u. Prüfung auf die Oxydationsprodd. der Induktionsperiode. (Drug Cosmetic Ind. 42. 38—39. Jan. 1938.)

ELLMER.

Mary Imogene Shepherd, *Kosmetische Mittel in der Jugend*. Zus. der Haut, physiol. Tätigkeit der Hautdrüsen beim jungen Menschen u. Bekämpfung von Hautausschlägen durch dem natürlichen Hautfett verwandte Stoffe. (Drug Cosmetic Ind. 42. 57—58. Jan. 1938.)

ELLMER.

Joseph Kalish, *Bewährte Vorschriften für Sonnengerbmittel*. (Vgl. C. 1937. II. 874.) Besprechung der Wirksamkeit von UV-Strahlen verschied. Wellenlänge auf der

Haut u. Angaben für das Einarbeiten von Lichtschutzmitteln in kosmet. Präparate. (Drug Cosmetic. Ind. 42. 52—54. Jan. 1938.) ELLMER.

XIV. Zucker. Kohlenhydrate. Stärke.

A. Peterburgski, *Zuckerrüben und Kali*. Bei in den Jahren 1930—1936 durchgeführten Massenverss. der russ. Forschungsinstitute ergab die Kalidüngung bei Zuckerrüben eine Erhöhung des Zuckergeh. um 0,7—0,9%. Der Geh. an „schädlichem Stickstoff“ würde vermindert. (Sugar [russ.: Ssachar] 15. Nr. 4. 41—42. Juli/Aug. 1937.) JACOB.

Mario Sacchetti, *Schleimbildende Bakterien und Schleim aus der Zuckerherstellung*. Als Erreger dieser lästigen Zuckerzers. in Säften kommt vor allem *Leucocostoc mesenteroides* (= *Betacoccus arabinosaceus*) in Frage. Im Original genaue Beschreibung mit Eigenschaften. (Ind. saccarif. ital. 30. 556—57. Dez. 1937.) GRIMME.

K. Smoleński und G. Openheim, *Die chemische Zusammensetzung des Markes von „weichen“ und „harten“ Rüben*. Cellulose-, Lignin-, Polygalakturon- u. Arabangehh. dieser Rüben wurden untersucht; es wurde gefunden, daß im Mark der sogenannten harten oder holzigen Rüben ein größerer Geh. an Cellulose (36%) u. Lignin (2,3%) vorhanden ist als in den weichen, welche entsprechend 31,7 u. 1,18 enthielten. (Gaz. Cukrownicza 82 (45). 171—77. 1938.) KAUTZ.

—, *Dicalite, ein neuer Filtrierstoff*. Bericht über verschied. Arten von Diatomeenerden aus USA, die hervorragende Filtriereigg. für Zuckerlsgg. besitzen. (Gaz. Cukrownicza 82 (45). 180—82. 1938.) KAUTZ.

N. Smith, *Die Zirkulation in Heizschlangenvakuumapparaten*. (Int. Sugar-J. 40. 101—04. 145—47. April 1938.) A. WOLF.

Mario Garino, *Prüfung von Verdampfungsrohren und ihre Widerstandsfähigkeit gegen Korrosionen durch Saftewirkung*. Eisenzers. an Verdampfungsrohren sind weniger auf die Qualität des Eisens zurückzuführen; vielmehr hängen sie in hohem Maße ab von der Zus. des Saftes u. seiner Temperatur. Die Zers. sind elektrolyt. Art. Messing ist widerstandsfähiger als Eisen. (Ind. Saccarif. ital. 30. 553—55. Dez. 1937.) GRIMME.

Franz Baerts und Romain Vandewijer, *Die Alkalität von Aschen und der Verlust an Chlor bei der Veraschung*. Ident. mit C. 1938. I. 1240. (Publ. Inst. belge Améliorat. Betterave 5. 535—36. Nov./Dez. 1937.) A. WOLF.

Ira E. Puddington und J. F. Snell, *Analyse von Ahornprodukten. Zusammensetzung der Bleifüllung von Ahornsirup nach der canadischen Methode*. Der aus Ahornsirup mit bas. Pb-Acetat gefällte Nd. wurde durch Behandlung mit H₂S, kalt u. warm, u. mit verd. H₂SO₄ in drei Fraktionen geteilt. Die erste Fraktion ergab Maleinsäure, Citronensäure u. eine ölige Fl., die zu einem 2,4-Dinitrophenylhydrazon vom F. 95° umgesetzt wurde. Die zweite Fraktion enthielt ein Kohlenhydrat von gummiartiger Konsistenz, dessen Hydrolyseprod. sich in der dritten Fraktion fand. Alle drei Fraktionen enthielten Phlobatannine. (Ind. Engng. Chem., Analyt. Edit. 10. 132—34. 15/3. 1938. Quebec, Can., MACDONALD College.) HAEVECKER.

XV. Gärungsindustrie.

Holger Peldán, *Glucosegärung mit Buttersäurebacillen*. Vorl. Mitt. III. In Fortsetzung der C. 1937. II. 3827 referierten Arbeit wurde festgestellt, daß die Buttersäureausbeute abhängig von der Konz. des Ca-Ions in Form von CaCl₂ ist. Durch Verss. wurde weiter ermittelt, daß CO₂ an der Buttersäurebdg. nicht beteiligt ist, dagegen Brenztraubensäure u. Triose als Zwischenprod. bei der Vergärung von Glucose qualitativ nachweisbar sind. (Suomen Kemistilehti 11. B. 5. 25/2. 1938. [dtsh.] SCHINDL.

R. Illies, *Dauerzüchtung von Pefhefe in Melasselösung bei gleichbleibender Ausbeute und Triebkraft*. Aus zahlreichen Verss. geht hervor, daß es möglich ist, eine Hefe unter Aufrechterhaltung ihrer wichtigsten backtechn. Eigg. bei gleichbleibender mittlerer Ausbeute in Dauerführung zu züchten. Obgleich als Nährstoff nur Melasse u. die üblichen Salze verwendet wurden, trat weder Entartung noch enzymat. Schwächung

ein. Die Infektion muß jedoch durch Vor- u. Reinigungsgärung in konz. saurer Melasse-
lsg. stets wieder beseitigt werden. Ausführliche Beschreibung der Vers.-Reihen.
(Brennerei-Ztg. 55. 33—34. 3/3. 1938.) SCHINDLER.

E. Wagner, *Von der Natur der Bitterstoffe*. Tabellar. Übersicht der als Bitter-
stoffe bei der Spirituosenherst. verwendeten Drogen unter Hinweis auf den Ersatz
ausländ. durch einheim. Prodd. Neben Geschmack u. Geruch ist die medicin. Wrkg.
aufgeführt. (Dtsch. Destillateur-Ztg. 59. 174. 5/4. 1938.) SCHINDLER.

Jean De Clerck, *Die Luft und das Bier*. (Vgl. C. 1938. I. 1483 u. früher.)
(Schweiz. Brauerei-Rdsch. 49. 7—9. 25—29. 20/2. 1938.) PANGRITZ.

J. Gros-Mayrevielle, *Hauptsächlichste Ursachen anormaler flüchtiger Säure in
Südweinen des Jahres 1937*. Als solche werden ungenügende Schwefelung, falsche
Kellerbehandlung u. zu langes Lagern der Weine auf der Hefe genannt. (Rev. Viti-
culture 88 (45). 253—56. 7/4. 1938.) SCHINDLER.

H. Henkel, *Technische Fortschritte in der Süßmostherstellung*. (Braunschweig,
Konserven-Ztg. 1938. Nr. 12. 17—18. 23/3. Berlin-Lichterfelde-West.) GROSZELD.

K. Schreder, R. Brunner und R. Hampe, *Über die Bestimmung des Malzanflösungs-
grades nach der Ausbeutedifferenzmethode*. Diskussion der Best.-Meth. vom Standpunkt
der Fehlerrechnung. Es wird festgestellt, daß die Grobschrot-Feinmehlmeth. (40 bzw.
90% Mehl) mit nur einer Best. kein brauchbares Resultat ergibt. Es sind hierzu
mindestens 4 Feinmehl- u. 6 Grobschrotmaischen erforderlich. Auch die Vergrößerung
der %-Differenz durch Anwendung einer Grobschrotmaische mit nur 25% Mehl ver-
bessert die Best. nur wenig, jedoch werden die Fehlergrenzen relativ kleiner wegen der
größeren Ausbeutedifferenz. Berechnungsformeln, Tabellen. (Wschr. Brauerei 55.
114—19. 9/4. 1938.) SCHINDLER.

XVI. Nahrungs-, Genuß- und Futtermittel.

Arthur Fornet und Fritz Ihlow, *Verschiedene Hefemengen in Weizenteigen*. (Vgl.
C. 1937. I. 4574.) Mehle jeder Ausmahlung ergeben, n. diastat. Aktivität vorausgesetzt,
bei Steigerung der Hefemenge bis 6% eine Erhöhung der Gärgeschwindigkeit u. des
Gebäckvolumens. (Mehl u. Brot 38. Nr. 8. 1—2. 25/2. 1938.) HAEVECKER.

A. J. Farquhar, *Die Backfähigkeit von gebleichtem und gekeimtem Weizen*. Be-
sprechung der Witterungsschäden der austral. Weizenernte 1937/38 bzgl. Hl.-Gew.
Mehlfarbe, Proteingeh., W.-Bindevermögen, diastat. Kraft u. Backfähigkeit. (J.
Dep. Agric. South Australia 41. 649—51. Febr. 1938. Adelaide, Department of
Chemistry.) HAEVECKER.

W. Kröner, *Über Kartoffelverarbeitung*. Übersicht über das Gesamtgebiet
(Vorratspflege, Verarbeitung auf Trockenprodd. zu Speisezwecken, auf Walzmehl,
Futtermittel usw.) (Z. Spiritusind. 61. 77—78. 17/3. 1938.) HAEVECKER.

J. F. Brown, *Verschiedenheiten in der Zusammensetzung von schwarzen Johannis-
beeren*. Analysentabellen von holländ., französ., engl. u. kanad. Beeren der Ernten
1934—1936 betreffend %-Geh. an unlösl. u. lösl. Festbestandteilen, Zucker u. freier
u. gebundener Säure. (Analyst 63. 262—64. April 1938. Shieldhall, Glasgow, Scottish
Co-operative Wholesale Society, Ltd.) HAEVECKER.

Francesco Scurti, *Die Konservierung von Früchten und Gemüsen, besonders während
des Transportes*. (Vgl. C. 1937. II. 486.) Eine Zusammenfassung der Erkenntnisse
zahlreicher früherer Arbeiten. Weder O₂ noch N u. CO₂ vermögen allein das Leben
von Bananen u. Blumen zu verlängern. In Mischungen von N mit 2,5% O₂ halten
sich Bananen bei 18° frisch, bei 24° sind 5% O₂, bei 32° 10% O₂ erforderlich. Zur
Frischhaltung von Schnittblumen (Rosen u. Nelken) ist außerdem noch ein Zusatz
von CO₂ erforderlich. Bewährt hat sich eine Mischung aus 95 Vol. N + je 2,5% O₂
u. CO₂. (Ann. Speriment. agrar. 26. 7—13. 1937. Turin.) GRIMME.

Thiellement und D. Florentin, *Über die normalen Mineralbestandteile von Kaffee-
lösungen*. 10 g gemahlener Röstkaffee wurde mit 100 ccm sd. W. eben aufgekocht,
das Filtrat zur Trockne verdampft u. in der Asche die Mineralbestandteile bestimmt.
Nachstehend die so aus 100 g Brasil- u. Madagaskarkaffee (letztere in Klammern)

erhaltenen Daten in g: Gesamtasche 3,38 (3,60), P₂O₅ 0,237 (0,293), SO₃ 0,109 (0,078), CaO 0,176 (0,066), MgO 0,205 (0,228), K₂O 2,00 (2,20), Na₂O 0,276 (0,921). (Ann. Falsificat. Fraudes 30. 415—16. Sept./Okt. 1937.) GRIMME.

R. I. Tatarskaja, *Über die Rolle von einigen Gruppen von Mikroorganismen im Prozeß der Verarbeitung des Teeblattes*. Hefe- u. Schimmelpilze sind für die Verarbeitung des Teeblattes bedeutungslos; die Umwandlung des grünen Blattes in das fertige Prod. vollzieht sich durch die Wrkg. der zelleigenen Fermente. (Lenin Acad. agric. Sci. Inst. Plant Ind. Bull. appl. Bot., Genetics Plant Breeding. Ser. III [russ.: Akademija ssel'skokošosjastwennych nauk im. Lenina. Institut rasstennijewodstwa. Trudy po prikladnoi Botanike, Genetike i Selekcii. Sser. III] Nr. 14. 127—134. 1936. Leningrad, Chem. Labor. d. Inst. f. Pflanzenzucht.) KUTSCHER.

Ioan D. Vlădescu, *Verteilung der Nährstoffe im Tabak*. I. Mitt. *Trockensubstanz und Gesamtstickstoff*. Das Trockengewicht des einzelnen Blattes wächst vom ersten unteren Blatte an bis zu einer für die botan. Art spezif. Etage u. fällt dann in den folgenden höheren Etagen. Das breiteste Blatt besitzt das größte Trockengewicht, das des Stengels nimmt von unten nach oben hin ab. Das Trockengewicht der Blätter in % des Frischgewichtes wächst mit der Insertionshöhe am Stengel. In den verschied. Stengelabschnitten finden wir dieselben Trockengewichte in % wie in den Blättern, aber mit dem Unterschied, daß dort die spitzen Blätter u. hier die unteren Abschnitte die höchsten Werte aufweisen. Der Trockengewichtswert des Blütenstandes liegt nahe bei dem der Stengelspitze. Der Gesamt-N für 100 g Trockenmasse steigt bei allen Tabakarten vom untersten bis zum letzten Spitzenblatte bedeutend, Zunahme zwischen 164—331%, im Stengel 337%. Der Blütenstand ist das N-reichste Pflanzenorgan. Der N-Geh. aus 100 Blättern ist von ihrem Trockengewichte u. vom N-Geh. abhängig, die Verteilung des N in den einzelnen Pflanzenorganen von der Entw.-Stufe. Gegen Ende der Vegetationsperiode, wenn die Mehrzahl der Blätter überreif ist u. sie teilweise schon getrocknet sind, befindet sich der größte Teil (42—44%) des Gesamt-N der ganzen Pflanze im Blütenstande, in den Blättern kaum 29—30, im Stengel 20—21 u. in der Wurzel 6%. (Z. Unters. Lebensmittel 75. 167—78. Febr./März 1938. Băneasa-Bukarest, Tabakforsch.-Inst. der C. A. M.) GROSZFIELD.

Adolf Wenusch, *Über die Beziehungen zwischen der Verbrennungswärme von Tabaken und ihrer Glimmfähigkeit*. Verschied. Körper des Tabaks (Harze, Harzsäuren, höhere KW-stoffe, Nicotin u. a.), sind in der Glutzone flüchtig u. bilden daher beim Verglimmen des Tabaks keine Wärme, sondern ein Teil der im Glutkegel entstehenden Wärme wird für die Verdampfung dieser Körper verbraucht. Für den Verglimmungsvorgang u. die dabei gebildete Wärme ist nicht der Heizwert des Tabaks, sondern ausschließlich der wirksame Heizwert maßgebend, nämlich jene Wärmemenge in Cal., welche der von 1 kg Tabak nach Entfernung der in der Glutzone flüchtigen Körper übrigbleibende Anteil bilden kann. Je größer der wirksame Heizwert ist, um so besser glimmen Tabake. Auf die Glimmfähigkeit sind Höhe des Aschengeh. u. des wirksamen Heizwertes von bestimmendem Einfluß. Beschreibung einer Meth. zur annähernden Best. des wirksamen Heizwertes (Erhitzen der Tabake im Vakuum). (Z. Unters. Lebensmittel 75. 178—82. Febr./März 1938.) GROSZFIELD.

Adolf Wenusch, *Über den Einfluß der Schnittbreite auf den Nicotinübergang in den Hauptstromrauch*. Die Schnittbreite von Tabaken beeinflusst die Menge des in den Hauptstromrauch übergehenden Nicotins. Sehr fein (0,3 mm) geschnittene Tabake lassen weniger Nicotin in den Hauptstrom übertreten als breiter geschnittene. Bei einer gewissen noch nicht festgestellten Schnittbreite erreicht das Nicotin im Hauptstrom ein Maximum u. nimmt dann wieder ab. Gleichlautend mit dem Verh. des Nicotinüberganges ist auch der Übergang der festfl. Bestandteile des Hauptstromrauches, der mit zunehmender Schnittbreite ebenfalls zunimmt, ein Maximum erreicht u. dann wieder abnimmt. Die Tatsache, daß Zigaretten aus breiter geschnittenen Tabaken mehr Nicotin an den Hauptstromrauch abgeben, erklärt die Bevorzugung von Zigaretten mit breiter geschnittenem Fülltabak durch süchtige Raucher. (Z. Unters. Lebensmittel 75. 182—84. Febr./März 1938.) GROSZFIELD.

Michael G. Mulinos und Jessie Reed Cockrill, *Die Filtrationsfähigkeit von Zigarettenabak*. Bericht über Rauchvers. mit Zigaretten mittels eines mechan. Puffers unter Standardbedingungen. Der Zigarettenabak wirkt als Filter für die gesamten flüchtigen Stoffe, für feste, Jod reduzierende Stoffe, Nicotin, Säure, Farbe u. Trübstoffe.

Wird die Zigarette zu nicht mehr als $\frac{2}{3}$ abgeraucht, so vermeidet der Raucher alle Veränderungen der Temp. des Rauches, 60—70% Nicotin, Teerstoffe u. flüchtige, Jod reduzierende Stoffe. (Arch. int. Pharmacodynam. Thérap. 58. 200—07 28/2. 1938. New York City, Columbia Univ.) GROSZFELD.

Gulbrand Lunde, *Fisch und Fischprodukte als Vitamin-B₁-Quelle. Forschungen als konzentrierteste Lunde-B₁-Nahrung.* (Fischwaren-u. Feinkost-Ind. [N. F.] 10. 31—33. März 1938. — C. 1938. I. 3852.) PANGRITZ.

A. Labrie und N. E. Gibbons, *Untersuchungen über gesalzene Fische. II. Die Wirkung der Salzkonzentration auf die Konservierung.* (I. vgl. C. 1938. I. 2088.) Die chem. u. bakteriolog. bestimmte konservierende Wrkg. von Salz wächst mit steigender Salzkonz. (8—32%) u. fallender Temp. (21—10°). Dies zeigt sich durch Verlängerung der Zeit, um die die rasche Bldg. flüchtiger Basen hinausgezögert wird. Die Bldg. beginnt, wenn die Bakterienzahl 10—20 Millionen/ccm auf 10⁹/g. Salzagar beträgt u. ist dann nicht durch die Salzkonz. beeinflussbar. Möglicherweise wird das in den Fischen vorhandene Trimethylaminoxid sehr schnell zu Trimethylamin red., wenn das Red.-Potential einen bestimmten Punkt erreicht hat. (J. biol. Board Canada 3. 439—49. Nov./Dez. 1937.) HAEVECKER.

W. L. Davies, *Fortschrittsbericht in der Chemie der Milch.* (Food 7. 237—39. März 1938.) HAEVECKER.

Scheunert, *Über die Eiweißkörper der Milch.* Überblick über Tatsachen u. Probleme der Milchproteine. (Dtsch. Molkerei-Ztg. 59. 489. Folge 15. 14/4. 1938. Leipzig, Univ., Veterinär-Physiol. Inst.) SCHLOEMER.

A. Staffe und H. Alfonsus, *Über die Löslichkeit der aus „neutralisierter“ Magermilch erzeugten Trockenmilch.* Zur Neutralisierung wurden das Elaktverf. u. die Meth. der Entsäuerung mit Hilfe von NaHCO₃ benutzt. Von der so behandelten u. von der gleichen unbehandelten Milch wurde im Großvers. Trockenmilch hergestellt, deren Löslichkeit am Erzeugungstage u. nach 3 Monaten bestimmt wurde. Die vor der Trocknung neutralisierten Trockenmagermilchproben zeigten eine höhere Löslichkeit als die aus unbehandelte Milch hergestellten. Der Geschmack der aus elaktierter Magermilch hergestellten Trockenmilchslg. war der gleiche wie der aus nicht behandelte Magermilch gewonnenen Trockenmilchslg. u. besser als der einer Trockenmilchslg., die aus mit Bicarbonat entsäuerte Magermilch gewonnen war. Der Trockenmilchfilm aus entsäuerte Magermilch löst sich ebensogut von der Trockenwalze wie der von nicht behandelte Milch. Der Dampfdruck bei der Erzeugung der Trockenmilch ist bei Neutralisation geringer als bei unbehandelte Milch. (Österr. milchwirtschaftl. Ztg. 45. 99—103. 5/4. 1938. Wien.) SCHLOEMER.

B. S. Gologorski und M. P. Gussakowa, *Nährwert der Trockenmilch. Die sanitär-hygienische Bewertung der Trockenmilch.* Vom bakteriolog. Standpunkt ist Trockenmilch das einwandfreieste Prod., mit sehr geringer saprophyt. Mikroflora. Nach der Löslichkeit ist im Zerstäubungsverf. hergestelltes Milchpulver ein voll befriedigender Frischmilchersatz. Die Löslichkeit u. Acidität des Milchpulvers hängen in erster Reihe von der Flüchtigkeit ab; unter günstigen Lagerungsbedingungen bleibt die Löslichkeit lange Zeit unverändert. (Problems Nutrit. [russ.: Woprossy Pitaniija] 6. 87—94. 1937.) SCHÖNFELD.

B. S. Gologorski und M. P. Podosinnikowa, *Der Nährwert der Trockenmilch. Die Verdaulichkeit des Milchpulvers.* Die Verdaulichkeit der Trockenmilchproteine unterscheidet sich nur wenig von der der Frischmilch (—1,7%). Selbst bei langdauernder Ernährung (über 3 Monate) vermag Milchpulver positive N-Bilanz aufrecht zu erhalten. Die Verdaulichkeit des Fettes von Milch u. Milchpulver unterscheidet sich nur um 0,5%; in der Verdaulichkeit des Milchzuckers bestehen keine Unterschiede. (Problems Nutrit. [russ.: Woprossy Pitaniija] 6. 95—104. 1937.) SCHÖNFELD.

P. Mazé, *Die hemmende Wirkung der Milch von mit Brucellose befallenen Kühen auf die Entwicklung der Milchsäuregärung.* In einer Reihe von Verss. konnte bei zwei derartigen Milchproben eine starke Hemmungswrkg. gegenüber dem Ferment der Milchsäuregärung festgestellt werden. Diese hemmenden Stoffe in der Milch, die offenbar aus dem Blut stammen, werden durch Erhitzen auf 65° während 5 Min. nicht zerstört. (C. R. Séances Soc. Biol. Filiales Associées 126. 740—42. 1937.) SCHWABOLD.

E. Bottini, *Über die biochemischen Vorgänge, welche sich in den Futterpflanzen während der Verheuerung abspielen. Versuche mit Luzerne und Wiesenklees.* Bei der an

einfachen Zuckern reichen u. mehr oder weniger komplexe Proteine enthaltenden Luzerne beobachtet man im Laufe der Verheuerung eine starke Abnahme der Zucker u. einen weitgehenden Proteinabbau zu einfacheren Verbindungen. Gleichzeitig beobachtet man eine starke Lignifizierung u. als Endprod. ein Lignin mit 22%₀ Oxymethyl. Der Wiesen- klee ist ärmer an einfachen Zuckern u. Proteinen. Bei seiner Verheuerung beobachtet man keine Zuckerabnahme u. kaum einen Proteinabbau. Dagegen findet eine starke Hydrolyse von Gummi- u. Schleimstoffen statt. Die Lignifizierung führt zu einem Lignin mit 17,5%₀ Oxymethyl. (Ann. Speriment. agrar. 26. 25—39. 1937. Turin.) GRIMME.

F. Scurti und G. Pavarino, *Über die Umänderungen, welche die nach der A. I. V.-Methode konservierten Futtermittel erleiden im Vergleich zu den entsprechenden Heuarten.* Mkr. Unterss. der wichtigsten Futterpflanzen in ensiliertem bzw. verheutem Zustande zeigten, daß bei der Ensilage jegliche Verholzung der Gewebe im Gegensatz zu Verheuerung so gut wie aufgehoben ist. (Ann. Speriment. agrar. 26. 15—24. 1937. Turin.) GRIMME.

E. Morra di Lavriano, *Wie verändert sich die Menge der bei der Futterkonservierung nach der A. I. V.-Methode auftretenden Säure mit der Änderung ihrer Entwicklung?* Die Verss. ergaben einen auffallenden Unterschied zwischen der Silage von Leguminosen u. Gräsern. Bei ersteren steigt mit fortschreitender Entw. der Blätter auch die entstehende Säuremenge, während bei den Gräsern mit fortschreitendem Alter eine ständige Säureabnahme zu beobachten ist. Vf. schreibt dies vor allem dem höheren Geh. an Protein u. organ. Säuren in der Blattsubstanz zu, während diese bei den Gräsern mit fortschreitender Entw. zurückgehen. (Ann. Speriment. agrar. 26. 41—53. 1937. Turin.) GRIMME.

K. Richter und J. Herbst, *Der Futterwert von grünem und eingesäuertem Sudangras (Sorghum halepense) und die Futterwirkung bei Verfütterung an Milchkühe.* Grünes u. eingesäuertes Sudangras (Werte in Klammer) ergaben bei Ausnutzungsverss. mit Rindvieh folgende Verdaulichkeitswerte: Organ. Substanz 68,2%₀ (61,8%₀), Rohprotein 69,4%₀ (69,2%₀), Rohfett 62,7%₀ (71,3%₀), Rohfaser 70,2%₀ (66,7%₀), N-freie Extraktstoffe 65,9%₀ (49,3%₀). Beide Futterarten erwiesen sich als schmackhafte u. bekömmliche Futtermittel für Milchvieh. (Landwirtsch. Versuchsstat. 129. 1—11. 1937. Kraftborn [Tschechnitz].) GRIMME.

K. Richter, H. Brüggemann und J. Herbst, *Der Futterwert von grüner Malve nach Untersuchungen am Schwein und am Wiederkäuer.* Bei den Verss. mit grüner Malve wurden bei Schweinen folgende Werte in % ermittelt: Organ. Substanz 57,6, Rohprotein 74,9, Reineiweiß 68,4, Rohfett 28,6, Rohfaser 33,0, N-freie Extraktstoffe 65,6, für Kühe betragen die entsprechenden Werte in % 70,3 — 78,1 — 74,2 — 63,7 — 52,9 — 79,6. Die grüne Malve eignet sich gut zur Verfütterung an Zucht- u. Läufer- schweine, weniger gut an Mastschweine. Bei Milchvieh ist die grüne Malve in zerkleinertem Zustande ein eiweißreiches Grünfutter, muß jedoch eine Ergänzung durch Kohlenhydrate erfahren. (Landwirtsch. Jb. 85. 615—23. 1938. Kraftborn [Tschechnitz].) GRIMME.

R. Meurice und J. Cartiaux, *Beobachtungen über die Kochsalzbestimmung in Nahrungsmitteln.* Nach Verss. der Vff. befriedigen die gebräuchlichen Methoden in ihrer Genauigkeit recht wenig. Sie schlagen folgende Arbeitsweise vor: 5 g der Probe werden mit 400 ccm W. in 500-ccm-Kolben $\frac{1}{2}$ Stde. lang geschüttelt, man füllt auf u. filtriert. 50—100 ccm Filtrat werden nach Zusatz von 5 ccm Perhydrol 1 Stde. lang gelinde gekocht, darauf kocht man $\frac{1}{4}$ Stde. lang stark unter Ersatz des verdampfenden W. zur Vertreibung von O₂. Nach dem Ansäuern mit HNO₃ wird zum gewollten Vol. aufgefüllt. Cl-Best. nach VOLLHARDT. (Bull. Inst. agronom. Stat. Rech. Gembloux 4. 175—78. Aug./Nov. 1937.) GRIMME.

Pierre Duquénois, *pH bei der Wertbestimmung von Teigwaren.* 10 g der zer- kleinerten Probe werden mit 100 ccm W. schnell aufgekocht, wobei energ. umgerührt wird; die wss. Lsg. wird noch sd. abgossen u. durch ein großes Filter (16—18 cm) in ein Meßglas filtriert. Nach 10 Min. notiert man die durchgelaufene Menge. In 2—3 ccm Filtrat bestimmt man pH colorimetr. nach BRÜERE unter Verwendung von 1 Tropfen Indicator je 1 cm. Die zum Vgl. herangezogene Best. der H₂SO₄-Acidität zeigte, daß einem pH-Wert unter 5,4 stets eine beträchtliche H₂SO₄-Acidität entspricht. Bei sämt-

lichen untersuchten Teigwaren lag das wie oben bestimmte p_H zwischen 4,6 u. 6,1. (Ann. Falsificat. Fraudes 30. 412—15. Sept./Okt. 1937. Straßburg.) GRIMME.

W. W. Kiesewetter und **S. L. Dikanskaja**, *Über Laboratoriumsmethoden zur Bestimmung der Genießbarkeit von Gemüsespeisen*. Zur Best. der Konsumqualität von gekochten Kartoffeln eignet sich der NESSLER-Wert u. die Titrationsacidität. NESSLER-Werte unter 1,0 weisen auf ein genießbares, solche über 1,5 auf ein untaugliches Prod. hin. Sauer gewordene Kartoffelspeisen zeigen eine Acidität von 2—4,8°. Für die Unters. von Gerichten aus Möhren u. weißen Rüben eignet sich der Titrations- u. der p_H -Wert. Diese betragen bei frischen Prodd. 1,2—2,0° u. $p_H = 5,2—5,8$; bei sauren Prodd. 2,6—3,2° u. $p_H = 4,6—4,9$. Die Frische von gekochten roten Rüben ist organolept. zu beurteilen. (Problems Nutrit. [russ.: Woprossy Pitaniija] 6. 105—15. 1937.) SCHÖNFELD.

M. Demigneux, *Nachweis einer Grundlage für die Colimetrie von Milch*. Unter Colimetrie versteht Vf. den Geh. einer Milch an Colibakterien. Deren Nachw. erfolgt zunächst mkr., die genaue Charakterisierung durch den Indolnachw. nach der Kultur in Peptonbouillon u. Überimpfung in Phenolbacillen bei 41° nach ERLICHS-KOVACS. Die Prüfung einer größeren Anzahl von Handelsfrischmilch ergab, daß es möglich ist, colifreie Milch zu produzieren. Des weiteren zeigte sich, daß bei der techn. Bearbeitung von Milch die Colibakterien restlos abgetötet werden. (Ann. Falsificat. Fraudes 30. 410—12. Sept./Okt. 1937.) GRIMME.

W. Mohr und **K. Baur**, *Über die Beziehungen zwischen Trockenmasse, Säuregrad und Acidität von Rohcasein*. Für den Wert eines Rohcaseins ist dessen Trockenmasse u. Acidität von ausschlaggebender Bedeutung. Zur Best. von Trockenmasse u. Acidität ist eine einwandfreie Probenahme u. gute Durchmischung der Probe Vorbedingung. Die Trockenmasse von Rohcasein wird durch Vermischen mit Seesand u. Trocknen bei 105° bis zur Gewichtskonstanz (6 Stdn.) bestimmt. Für die Acidität (Anzahl $\text{cm}^3 \frac{1}{10}$ -n. NaOH für 1 g) ist die RAL-Best. anzuwenden, da die gewöhnliche Säuregradbest. nach SOXHLET-HENKEL zu ungenau ist. Es wird noch eine etwas ungenauere Schnellmeth. angegeben. Die Acidität bei dem gleichen Rohcasein steigt mit steigendem Trockenmassengehalt. Vf. halten es für zweckdienlicher, den Einfl. der Trockenmasse bei Angabe des Säuregrades auszuschalten, die Acidität für 1 g Trockenmasse anzugeben u. diese Zahl als „absol. Säurezahl“ zu definieren. (Molkerei-Ztg. 52. 906—07. Nr. 31. 22/4. 1938. Kiel, Preuß. Vers.-u. Forsch.-Anst. f. Milchwirtschaft.) SCHLOEMER.

Jovan Šmol, Torža, Jugoslawien, *Hefeersatz für die Brotbäckerei*. Eingesäuerter Brotteig wird mit einer bes. zubereiteten, Hopfen, Zucker u. Kleie enthaltenden Fl. sowie mit einer kleinen Menge Hefe gemischt, worauf dieser Mischung feingemahlene *Gerstenkörner* zugesetzt werden. Es entsteht ein fester Teig, der ca. 30 Stdn. lang stehengelassen, getrocknet u. fein zermahlen wird. Dieses Mehl wird in wss. Lsg. verwendet. Das Prod. ist billig u. haltbar. (Jug. P. 13 954 vom 13/6. 1937, ausg. 1/4. 1938.) FUHST.

Edmund Páll, Fünfkirchen, Ungarn, *Filter aus Silicagel zum Absorbieren der schädlichen Bestandteile des Tabakrauches*. Der W.-Geh. des Silicagels (I) wird teilweise ersetzt durch eine Lsg. solcher Chemikalien, durch die das Nicotin u. die bas. reagierenden Bestandteile des Tabakrauches unter Bldg. chem. Stoffe in Gestalt von Salz gebunden werden. Hierfür kommen Weinsäure, Tannin u. Äpfelsäure in Frage. Das I kann außerdem mit einer dünnen Schicht der Lsg. bedeckt werden. Das Filter ist bereits bei der ersten Zigarette wirksam. (Jug. P. 13 929 vom 4/3. 1937, ausg. 1/4. 1938.) FUHST.

Industrial Patents Corp., übert. von: **Clinton H. Parsons** und **Leon D. Mink**, Chicago, Ill., V. St. A., *Entfernen des Ölüberzuges auf Eiern*. Die zwecks Konservierung mit einem dünnen Ölfilm überzogenen u. glänzend aussehenden Eier werden in eine Lsg. aus Mononatriumphosphat, der 0,1—0,25% Na-Laurylsulfat zugesetzt sind, getaucht. Die Schale wird wieder stumpf wie die vom Frischei. (A. P. 2 109 575 vom 19/12. 1936, ausg. 1/3. 1938.) SCHINDLER.

Hermann Maltzahn, Münster, Westf., *Erhöhung der Käseausbeute*. Verwendung von Eiweiß (I) aus Molke zur Käsefabrikation, dad. gek., daß das in bekannter Weise aus der Molke ausgefällte I frischer, zu verkäsender Milch zugerührt wird. (D. R. P. 658 248 Kl. 53 e vom 3/3. 1935, ausg. 25/3. 1938.) SCHINDLER.

XVII. Fette. Seifen. Wasch- u. Reinigungsmittel. Wachse. Bohnermassen usw.

Henri Marcellet, *Vorkommen von Kohlenwasserstoffen im Erdnußöl*. (Bull. Union Agriculteurs Egypte 19. 1—3. 1937. — C. 1936. II. 3739, 3858.) SCHÖNFELD.

Thomas Percy Hilditch und **William Hopper Pedelty**, *Die Fettsäurekomponenten der Phosphatide von Sojabohne und Rapssamen*. Die Unterss. über die Fettsäuren der Phosphatide von Sojabohnen u. Rapssamen ergaben, tabellar. zusammengefaßt, folgendes Resultat:

Fettsäuren	Sojabohne		Rapssamen A.-unlösl. Phosphatide %
	A.-unlösl. Phosphatide	A.-lösl. %	
Myristinsäure . . .			0,73
Palmitinsäure . . .	11,47	17,15	8,12
Stearinsäure . . .	3,87		
Behensäure . . .			1,47
Arachinsäure . . .	1,37		
Hexadecensäure . . .	8,37	5,47	2,05
Oleinsäure . . .	5,42	18,81	21,86
Linolsäure . . .	61,83*)	52,40	41,03
Linolensäure . . .		3,65	Spuren
Erucasäure . . .			22,04
als C ₂₀ -ungesättigte S.	5,36	1,49	
Unverseifbares . . .	2,31	1,03	2,70

*) Einschließlich einer kleinen Menge Linolensäure.

(Biochemical J. 31. 1964—72. Nov. 1937. Liverpool, Univ., Dep. Ind. Chem.) MAHN.

Erling Mathiesen, *Über Olivenöl*. X. *Untersuchung von importiertem Olivenöl der Ernte 1936/37*. (IX. vgl. C. 1937. I. 3425.) Angaben über die Eigg. von Olivenölen verschied. Herkunft. (Tidsskr. Hermetikind. 24. 53—59. Febr. 1938.) DREWS.

Joseph M. Vallance, *Das Rissigwerden von Toiletteseifen*. Eine kritische Prüfung alter und neuer Theorien und Praktiken. Vf. beschreibt ausführlich die Ursachen des Rissigwerdens von Toiletteseifen u. bespricht die Theorien von SADGOPAL, WEBB u. anderen. Einzelheiten im Original. (Soap 14. Nr. 2. 26—29., 69. 71. 73. Febr. 1938. War-
rington England.) NEU.

M. Gordon-Abramov, *Die flüssigen Seifen und ihre Anwendung*. Herst. u. Verwendung: fl. Seifen für Körperpflege, für medicin. oder veterinärmedizin. Zwecke u. für die Textilindustrie als Reinigungs- u. Entfleckungsmittel. Die letztgenannten Prodd. bestehen aus rund 50% fl. Seife, einem Gemisch von Lösungsmitteln u. etwas Emulgiermittel. (Rev. gén. Matières colorantes, Teinture, Impress., Blanchiment Apprêts 42. 149—53. April 1938.) FRIEDEMANN.

—, *Die verschiedenen Rasiercremes*. Vorschriften zur Nachbldg. einiger Marken-seifen u. zur Herst. von Rasiercremes mit Hilfe neuerer Grundstoffe, z. B. Tylose, Lamepone, Calgon, Polyglykol, Triäthanolaminoleat, Cimol u. andere. (Dtsch. Parfüm.-Ztg. 24. 87—88. 10/3. 1938.) ELLMER.

Joseph Kalish, *Erprobte Vorschriften für Shampoo*. (Vgl. C. 1937. II. 874.) (Drug Cosmetic Ind. 42. 178—79. Febr. 1938.) ELLMER.

Georg Schulz, *Fortschritte auf dem Gebiete der synthetischen Waschmittel unter besonderer Berücksichtigung der Cellulosefasern*. Die Vorzüge der Igepale sind geschildert, Fehlen der Avivagewrkg. hat keinen ungünstigen Einfl. auf die Faser. Bes. geeignet sind die Igepale für die Vorreinigung. (Melliand Textilber. 19. 363—64. April 1938.) SÜ.

Giorgio Curli, *Beobachtungen über den Ranziditätsgrad und seine Beeinflussung durch Fremdstoffen*. Vf. bringt eine Zusammenstellung der verschied. Methoden zur Feststellung des Ranziditätsgrades von Butter u. anderen Fetten u. untersucht vor allem den Einfl. von Konservierungsmitteln auf die Entw. der Ranzidität u. deren Best. nach der Meth. ISSOGLIOS, beruhend auf der Dest. mit W.-Dampf u. Feststellung der Red.-Wrkg. gegen KMnO₄ im Destillat. Es zeigte sich, daß die mit W.-Dampf flüchtigen Konservierungsmittel (Salicyl- u. Benzoesäure u. Formalin) einen erhöhten Ranziditätsgrad vortäuschen. Der Fehler ist bei Verwendung der Salze der betreffenden Säuren

bedeutend geringer. Vf. fordert eine Vorprüfung auf obige Konservierungsmittel. Die von KERER empfohlene Modifikation (Auskochen des Fettes mit W. an Stelle der W.-Dampfdest.) bietet keine Vorteile. (Ann. Chim. applicata 27. 519—23. Nov. 1937. Brindisi.) GRIMME.

Ralph Hart, *Die Bestimmung der unverseifbaren nichtflüchtigen Substanz in sulfonierten (sulfatierten) Ölen*. (Vgl. C. 1937. II. 2769 u. früher.) Das Verf. beruht auf der Best. der unverseifbaren nicht flüchtigen Substanz (unter 80°) in einer Probe des sulfonierten Öles durch Verseifen der desulfonierten Fettsubstanz u. Extraktion des Unverseifbaren mit Äthyläther. Die Best. der Fettsubstanz erfolgt durch Kochen mit Mineralsäuren. 2—2,5 g des desulfonierten Fettes werden mit 25 cem 0,5-n. alkoh. KOH 1 Stde. verseift, in einen 250-cem-Scheidetrichter übergeführt u. der Kolben mit 50 cem W. ausgespült. Nach dem Ausschütteln (1 Min.) mit 50 cem Ä. wird die Seifenlsg. noch zweimal mit je 50 cem Ä. ausgeschüttelt. Die vereinigten Ä.-Auszüge werden dreimal mit 20 cem W. ca. 6 Min. u. abwechselnd mit 20 cem 0,5-n. KOH u. 20 cem W. ausgeschüttelt, bis die alkal. wss. Lsg. beim Ansäuern nur schwache Opaleszenz zeigt. Dann wird die äther. Lsg. mit W. neutral gewaschen. Nach dem Abdampfen des Ä. wird der Kolben bei 75—80° bis zur Konstanz getrocknet. Zur Prüfung des Rückstandes auf freie Fettsäuren sollen nach dem Lösen in 10 cem neutralem Ä. nicht mehr als 0,01 cem $\frac{1}{10}$ -n. KOH verbraucht werden. (Amer. Silk Rayon J. 56. Nr. 12. 27—28. 44—45. Dez. 1937.) NEU.

Böhme Fettchemie-G. m. b. H., Chemnitz, *Höhermolekulare ungesättigte aliphatische Alkohole*. Die entsprechenden Fettsäuren (wenigstens 8 C-Atome) werden mit H₂ in Ggw. eines Cu-Katalysators behandelt, der 20—60% CdO, berechnet auf das Cu, u. Trägerstoff enthält, wobei man bei unter 30 at u. bei 100—200 zunächst den Kontakt red. u. die Temp. dann auf 280° unter Erhöhung des Druckes steigert. Das bei der ersten Stufe gebildete W. wird vor weiterer H₂-Zufuhr entfernt. Man verwendet einen mit Cu-Cd ausgekleideten Autoklav. — Man löst z. B. 41 (Teile) techn. CuSO₄·5 H₂O u. 9 Cd(NO₃)₂·4 H₂O in 200 W., mit geringem Überschuß 15%_{ig}. Sodalslg. umsetzen, 15 Kieselgur einrühren, kochen, filtern, Nd. 3—4mal in W. verteilen, sulfatfrei waschen, bei 130° trocknen. — 20 Ölsäure u. 2 Katalysator im Autoklav mit 130 at H₂ 30 Min. auf 280° aufheizen, 5 Min. die Temp. halten; das Prod. hat SZ. 23,7, EZ. 53,1, Hydroxylzahl 53,1, JZ. 86,3. Preßt man zunächst auf 20 at u. heizt in 30 Min. auf 280°, bläst den W.-Dampf enthaltenden H₂ ab, preßt mit trockenem H₂ auf 240 at u. hält 15 Min. auf 280°, so hat das Prod. SZ. 0, EZ. 20,5, Hydroxylzahl 182,4, JZ. 68,2. (E. P. 479 642 vom 12/3 1937, ausg. 10/3. 1938. D. Priorr. 16/3. 1936 u. 16/2. 1937.) ALTPEETER.

E. I. du Pont de Nemours & Co., Wilmington, Del., übert. von: **Joseph S. Reichert**, **Donald J. Campbell**, **Wilbie S. Hinegardner** und **Le Roy P. London**, Niagara Falls, N. Y., V. St. A., *Bleichen von Wachsen*. Gegebenenfalls gewaschenes u. mit H₂SO₄ vorbehandeltes (Bienen-)Wachs wird mit einer H₂O₂-Lsg. von einer Alkalität pH = 10—13 emulgiert. Das aus der Emulsion abgeschiedene, gebleichte Wachs wird mit Adsorptionsmitteln u. gegebenenfalls mit Luft nachgebleicht. Vgl. A. P. 2 108 282; C. 1938. I. 3281. (A. P. 2 113 433 vom 8/11. 1934, ausg. 5/4. 1938.) MÖLLERING.

Curran Corp., übert. von: **Alton F. Curran**, Malden, Mass., V. St. A., *Flüssiges Entfettungsmittel* für Oberflächen aller Art, bestehend aus wasserlösl. Tallölseife, fl. Fettlösungsmitteln auf KW-stoffbasis, z. B. in Mengen von 25—75% der vorhandenen Tallölseife u. Alkaliphenolat z. B. in Mengen von 15—30% berechnet auf die beiden erstgenannten Stoffe. Es kann auch Ätzalkali, z. B. gelöst in 2—3 Teilen Ä. oder Butylalkohol zugesetzt werden. (A. PP. 2 107 287 u. 2 107 288 vom 10/1. bzw. 11/1. 1936, ausg. 8/2. 1938.) BRAUNS.

XVIII. Faser- u. Spinnstoffe. Holz. Papier. Cellulose. Kunstseide. Linoleum usw.

G. H. Schuler, *Beiträge organisch-chemischer Untersuchungen zu Vorgängen in der Textilindustrie*. Angaben über neuere Netz-, Reinigungs- u. Dispergiermittel, knitterfestmachende Appreturen, Wasserdicht- u. Wasserabstoßendmachen, Entglanzungsmittel. (Text. Colorist 60. 118—20. Febr. 1938.) SÜVERN.

W. Garner, *Die Öloxydation in der Textilindustrie*. I. Eigg. der zum Ölen von Textilwaren geeigneten Öle. Mängel des Olivenöls. Krit. Besprechung verschied. Öle,

wie *Walratöl*, *Ricinusöl* u. *Mineralöl*. (Dyer, Text. Printer, Bleacher, Finisher 79. 209—11. 255. 25/3. 1938.) FRIEDEMANN.

C. H. S. Tupholme, *Zinnsalze verhüten Ölschädigungen in Textilien*. Textilöleine können nur dann als unbedenklich gegen Selbstentzündungen angesehen werden, wenn sie beim Mackeytest nach längerer Zeit keine Temp.-Erhöhung zeigen. Spuren von Schwermetallseifen (Cu, Pb, Mn, Fe) begünstigen katalyt. die Autoxydation. Als Antioxydation verwendete Mittel wie β -Naphthol, Hydrochinon, Pyrogallol u. a. können zu Fleckenbildg. Veranlassung geben. Verschied. öllösll. Stannoverbb. sind auch in kleinen Mengen gute Antioxydationskatalysatoren, sie verlängern nicht nur erheblich die Induktionsperiode der Oxydation, sie verzögern auch die Schnelligkeit einer einmal eingeleiteten Oxydation. (Text. Colorist 60. 82. Febr. 1938.) SÜVERN.

C. H. S. Tupholme, *Neue Entwicklung im Wasserfestmachen von Textilien*. Durch Behandeln mit Velan, einem quaternären Ammoniumsalz der Formel $R-O-CH_2-NR'R''$ Hal. werden Gewebe wasserabstoßend, nicht wasserdicht, sie bleiben luftdurchlässig, die Zwischenräume der Fäden werden nicht ausgefüllt, W. wird von den Fasern nicht aufgenommen u. die behandelten Stoffe trocknen nach dem Naßwerden rasch. Die auf der Faser gebildeten Verb. werden durch Alkalien oder Reinigungsmittel nicht angegriffen, auch nicht durch Bleichen. Anwendungsvorschriften. (Text. Colorist 60. 52—53. Jan. 1938.) SÜVERN.

P. H. Anderson, *Moderne wasserabstoßende Appreturen*. Nach einem Patent der I. G. FARBENINDUSTRIE AKT.-GES. werden Kondensationsprodd. aus einem aliph. Amin, CH_2O u. Melamin, nach einem Vorschlag der IMPERIAL CHEMICAL INDUSTRIES quaternäre Pyridiniumverb. verwendet. (Text. Colorist 60. 122. Febr. 1938.) SÜVERN.

B. A. Harold, *Die Beurteilung von Latexfilms für textile Anwendungen*. Nach Angaben über die verschied. Sorten, ihre Eigg. u. Prüf. sind neuere Anwendungen von Latex in der Textilindustrie geschildert. (Text. Colorist 60. 92—95. 132. Febr. 1938.) SÜVERN.

W. Spoon, *Ecuadorkapok*. Bei Ecuadorkapok war die Schwimmfähigkeit nach 20 Min. die gleiche wie bei Javakapok, nach 24 u. 48 Std. aber geringer. (Ber. Abteil. Handelsmuseum Kon. Vereinig. Kolon. Inst. Nr. 115. 7 Seiten.) GROSZELD.

D. Martin, *Bleichen, Färben und Appretieren von Strohfasern*. Rezepte für das Bleichen japan. u. chines. Strohgeflechte mit H_2O_2 . Beseitigen der Reste von H_2O_2 durch Behandlung mit SO_2 , $NaHSO_3$ oder — am besten — mit Oxalsäure. Nuancieren des Weiß. Färben mit direkten, sauren u. bas. Farbstoffen. Vermeiden des Bronzierens bei Schwarzfärbungen. Behandlung von Geflechten aus Baku, Balibuntal, Parabuntal, Sisal, Papiergarn u. chines. Panamalac. (Dyer, Text. Printer, Bleacher, Finisher 79. 63—64. 113—16. 163—65. 211—13. 257—59. 25/3. 1938.) FRIEDEMANN.

W. Pflumm, *Fettlöserwaschmittel in der Woll- und Halbwoolveredlung*. Wollreinigungsmittel, wie Soda, NH_3 , Seife u. synthet. Waschmittel, wie *Gardinol*. Fettlöser, wie KW-stoffe u. gechlorte KW-stoffe, ihre Vor- u. Nachteile. Entfernung von Pechspitzen aus Wolle mit Hilfe von Fettlöserwaschmitteln. Reinigung von mit Mineralölen geschmälzten Wollen u. Halbwoollen. Nutzen der Fettlöserwaschmittel bei empfindlichen, z. B. gefärbten, Waren. Prodd., wie die *Lanadine* u. *Lanaclarine*, beim Reinigen überrormal beschmutzter Ware. Entpechen mit *Lanadin LAN*; Entflecken mit *Lanadin LAN* oder *WU*; Entfetten mit *Lanadin LAN*. Mittel für n. beschmutzte Ware: Einbrennen mit *Lanaclarin MK*; Waschen mit u. ohne Seife mit derselben Marke. Neutrale u. saure Walke mit *Gardinol OTS* u. *Lanaclarin RE*. Färben u. Abziehen unter Zusatz von *Lanaclarin MK*. (Spinner u. Weber 56. Nr. 9. 36—41. 4/3. 1938.) FRIEDE.

Fritz Günther, *Über einige Verfahren zum Unschrumpfbarmachen von Wolle*. Das Arbeiten mit Cl -Lauge, mit gasförmigem Cl_2 u. mit SO_2Cl_2 ist geschildert, Verss. mit den einzelnen Verff. sind mitgeteilt. (Mschr. Text.-Ind. 53. 81—82. März 1938.) SÜVERN.

Rudolf Gistel, *Das Verhalten von echtem Hausschwamm gegenüber Holzwolle-Leichtbauplatten*. Magnesitgebundene u. zementgebundene Platten aus Holzwolle sind, wie Verss. zeigten, weitgehend widerstandsfähig gegen Befall mit echtem Hausschwamm, gipsgebundene Platten waren wesentlich anfälliger. (Wärme- u. Kälte-Techn. 40. 11—12. Febr. 1938. München.) GRIMME.

A. Rabanus, *Beitrag zur laboratoriumsmäßigen Prüfung von Holzschutzmitteln*. Bericht über Verss. mit *Basilit U*, *N extra* u. *U.A.* Der Zusatz beträchtlicher Mengen Bichromat u. Arsenat in die alten Fluordinitroimprägniergemische hat die Schwer- auslaugbarkeit u. dadurch die Dauerwrkg. beträchtlich erhöht. (Angew. Bot. 19. 579 bis 586. Nov./Dez. 1937.) GRIMME.

L. G. Cottrall, *Die Anwendung von Laboratoriumsmethoden auf das Studium des Mahlvorgangs*. Eingehende Besprechung des Gesamtgebietes. (Svensk Papperstidn. **41**. 175—93. 31/3. 1938.)
FRIEDEMANN.

V. L. Shaw, *Das Verhalten des Papiers und die Feuchtigkeit*. Allgemeines über die Maßveränderungen des Papiers u. die Rolle der Feuchtigkeit hierbei. (Paper Trade J. **106**. Nr. 11. 27—28. 17/3. 1938.)
FRIEDEMANN.

O. Brauns, *Theoretische und technisch ökonomische Möglichkeiten der Wärmersparung und die Verbesserung der Betriebskontrolle durch Verbrennung von Schwefel unter Druck*. Die theoret. Berechnungen, wie die in der ABITIBI POWER & PAPER Co., Fabrik Sault St. Marie, O., durchgeführten Verss. zeigen, daß der Druck die SO₂-Bldg. nicht erhöht u. die techn. Durchführung ohne größere Kosten für App. möglich ist, wobei bei einem Mehraufwand von ca. 1 PS per Tonne Zellstoff die zur Kühlung der Verbrennungsgase in einem Hilfsturm angewandte Rohsäure auf 30—40° erwärmt u. eine genauere Einhaltung der Stärke der Säure ermöglicht wird. Tabellen Diagramme, Abbildungen. (Svensk Papperstidn. **41**. 135—42. 15/3. 1938. Wargön.)
E. MAYER.

—, *Chlor in der Zellstoffherzeugung*. Besprechung der Gewinnung von Cellulose aus verschied. cellulosehaltigen Materialien mit Hilfe von Cl₂ nach dem Verf. von UMBERTO POMILIO. (Chem. Trade J. chem. Engr. **102**. 193—95. 214—15. 18/3. 1938.)
FRIEDEMANN.

Aug. F. Meyer, *Das Magnoverfahren zur Aufbereitung des Betriebswassers*. (Zellstoff u. Papier **18**. 201—02. April 1938. — C. **1938**. I. 2931.)
SÜVERN.

—, *Die Verwendung von Holzzellstoff an Stelle von Baumwolle zur Herstellung von Nitrocellulose*. Geschichtliches. Verss. während des Weltkrieges. Abnahmebedingungen der Deutschen Heeresverwaltung von 1917 für Holzzellstoff für Nitrierzwecke. Neue Verss. in verschied. Ländern. (Z. Papier, Pappe, Zellulose Holzstoff **56**. 73—75. 1/4. 1938.)
FRIEDEMANN.

A. Foulon, *Synthetische Fasern in Gegenwart und Zukunft*. Angaben über die Eigg. der Fasern u. ihre Auswirkungen in der Textilindustrie. (Dtsch. Wollen-Gewerbe **70**. 489—90. 13/4. 1938.)
SÜVERN.

A. François, *Das Behandeln von Strumpfwaren aus Kupferseide*. Einzelheiten über das Entschlichten, Bleichen, Färben, Avivieren u. Fertigmachen. Geeignete Farbstoffe u. Prodd. sind genannt. (Rev. univ. Soie Text. artific. **12**. 561—66. Dez. 1937.)
SÜVERN.

Ph. Diatchenko, *Künstliche Wolle aus Casein*. Angaben über Herst. u. Eigg. aus Casein hergestellter Fasern. Lösen des Caseins in NH₄OH gibt eine viel feinere Faser als die italien. u. die Naturfaser. Zum Vgl. ist das Lösen in NaOH-Lsg. unter Zusatz von CS₂ herangezogen. (Lait **18**. 233—40. März 1938.)
SÜVERN.

Alois Herzog, *Photographische Lupenbilder von textilen Erzeugnissen*. II. (Fortsetzung u. Schluß zu C. **1938**. I. 4126.) (Melliand Textilber. **19**. 317—19. April 1938. Dresden.)
SÜVERN.

A. Niemeyer, *Lunometrie*. Das Lunometer ist ein Stufenbeugungsgitter, mit dem man durch Lichtbeugung u. -interferenz den Abstand der einzelnen Farben im Gitterspektr. oder deren Wellenlänge messen kann. Außer zur Ermittlung der Fadenzahl in einem Gewebe kann das Lunometer zur Messung u. Prüfung aller reihenartigen Gebilde, für Riete, feinste Drahtsiebe, Spiralen u. Gewinde benutzt werden. Bei gleichmäßigen Geweben zeigen die Wellenlinien der Interferenzfigur gleichmäßige, ununterbrochene u. ungebrochene Kurven, jede Unregelmäßigkeit hinterläßt eine ganz bestimmte Erscheinung in der Interferenzfigur. (Mschr. Text.-Ind. **53**. 78. März 1938.)
SÜVERN.

R. Folgner und **G. Schneider**, *Die färberischen Wollschädigungsnachweise und ihre Stichhaltigkeit*. (Fortsetzung u. Schluß zu C. **1938**. I. 4126.) Besser als Lactophenolbaumwollblau II eignet sich Methylenblau BB, noch besser Indigkarmin. Selbst wenn unbehandeltes Ausgangsmaterial zur Verfügung steht, wird man mit keiner Färbemeth. Klarheit erhalten, bes. sind Anfangsstadien einer Schädigung nicht durch Anfärben festzustellen. (Melliand Textilber. **19**. 366—68. April 1938. Brünn.)
SÜVERN.

Olli Ant-Wuorinen und **Albert Backman**, *Prüfung der Bedruckbarkeit von Zeitungspapier*. Drucktechn. Verss. u. Betrachtungen über den Einfl. von Undurchsichtigkeit, Glätte, Saugfähigkeit u. Porosität des Druckpapiers auf den Ausfall des Druckes. Drei neue Werte, die *Bedruckbarkeitszahl*, die *Druckfarbenabsorptionszahl* u.

die *Ölabsorptionszahl*. (Suomen Paperi- ja Puutavara-lehti [Finnish Paper and Timber J.] 20. 222—43. 31/3. 1938. [Orig.: engl.] FRIEDEMANN.)

Kenneth A. Kobe und **Bernard A. Burke**, *Analyse von Bisulfitkochlauge* mit *Calciumhypochlorit*. Für eine $\frac{1}{10}$ -n. Lsg. werden 8 g techn. CaCl_2O_2 in 1 l gelöst u. gegen Standard- $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ eingestellt. Für die Titration wird mit Eisessig oder 6-n. H_2SO_4 angesäuert u. J-Stärke als Indicator verwandt. Die freie SO_2 wird in einer bes. Portion mit NaOH u. Phenolphthalein bestimmt. Zur *Best. des NH_3 in Ammonbisulfit* wird die Hypochloritlsg. nach KOLTHOFF u. STENGER (C. 1935. II. 405) gegen Arsenitlsg. eingestellt. Von der CaO_2Cl_2 -Lsg. wird erst die vorher ermittelte Menge zur Bindung des SO_2 zugegeben, dann genügend gesätt. NaHCO_3 u. 10 ccm $10\frac{0}{0}$ ig. KBr , dann ein Überschuß CaO_2Cl_2 bis zur leichten Gelbfärbung. Nach 4 Min. werden 10 ccm Arsenitlsg. zugesetzt. Mit Bordeauxindicator muß die Lsg. rosa werden; man titriert dann bis farblos oder hellgrün. Vom Gesamt- CaO_2Cl_2 zieht man die für SO_2 u. Arsenit verbrauchten Mengen ab u. berechnet den Rest als zur Oxydation des NH_3 verbraucht gemäß 3 Äquivalente Hypochlorit auf 1 Mol. NH_3 . Die Resultate wurden durch Best. von reinem NH_4Cl als zuverlässig bestätigt. (Pacific Pulp Paper Ind. 12. Nr. 3. 20—21. März 1938.) FRIEDEMANN.)

Ehrhart Franz, Leipzig, und **Max Hardtmann**, Naunhof bei Leipzig, Deutschland, *Schmälzmittel*, bestehend aus einer Emulsion von Paraffin als Gleitmittel, einem hydrophilen, in W. unlösl. Stoff, der ein Alkylradikal mit wenigstens 10 C-Atomen u. eine hydrophile Gruppe, z. B. Hydroxyl-, Säureamid-, Sulfamid- oder Carbamidgruppe enthält, als Emulgator u. einer hydrophilen, wasserlösl. Verb. mit emulgierenden Eigg., wie das Salz einer organ. Säure mit wenigstens 10 C-Atomen, das eine wasserlösl. saure Gruppe besitzt. An Stelle von Paraffin sind auch Wachse u. a. hydrophobe, in W. unlösl. Verbb., wie fette Öle, z. B. Olivenöl, Erdnußöl u. Palmöl, oder Fette, wie Talg u. Japanwachs, oder wachähnliche Substanzen geeignet. Auch Mineralöle können verwendet werden. Als hydrophile, emulgierende Bestandteile, die nicht in W. lösl. sind, sind zu nennen: zu Cholesterin u. Triglyceriden abgebautes Wollfett, aliph. Alkohole u. Glykole mit mehr als 8 C-Atomen, z. B. Decyl-, Dodecyl-, Tetradecyl-, Hexadecyl-, Octadecyl-, Eikosyl-, Octadecenylalkohol, Octadecandiol, ferner Glykol- u. Glycerinfettsäureester mit mehr als 8 C-Atomen, weiterhin Carbonsäureamide, wie Stearyl-, Oleyl-, Lauroylaminopropionoyl-, Propionoylaminopropionoylaminomethylamid, Palmitoyläthanolamid, Sulfamide, wie Tetradecansulfamid, Hexadecansulföthanolamid, Hexansulfaminoäthansulfo-(methyl)-amid, Octadecansulfonsäureaminopropandiol. Als 3. Komponente kommen in Frage: Salze, alkal. Salze u. solche von salzbildenden, stickstoffhaltigen anorgan. oder organ. Basen aliph. Carbon- oder Sulfonsäuren mit 8 u. mehr C-Atomen, soweit sie emulgierende Eigg. besitzen, z. B. die Na- u. K-Salze der Palmitin-, Öl- u. Laurinsäure, NH_4 -Oleat u. -bioleat, Triäthanolamin, Na-Stearyl-sulfonat u. Pyridinlaurosulfonat. Auch Ester der Schwefelsäure, die sich von Alkoholen mit 8 u. mehr C-Atomen ableiten, kommen in Frage, z. B. das Na-Salz des Esters der Hexadecanolschwefelsäure, das NH_4 -Salz des Esters der Octadecanolschwefelsäure, das Na-Salz der Ricinosulfonsäure, das Diammoniumsalz des Esters der Chloroctadecanolsulfoschwefelsäure, das K- oder Triäthanolaminsalz des Esters der Octadecenylmethylaminoäthanschwefelsäure. Als geeignete Salze der Sulfonsäure sind zu nennen: die Salze der Octadecenylmethylaminoäthansulfonsäure u. der Hexadecansulfaminoäthansulfonsäure. (A. P. 2 100 845 vom 14/4. 1934, ausg. 30/11. 1937. D. Prior. 18/4. 1933.) PROBST.)

Jean Riechers, Frankreich, *Kaschieren von Stoffen*. Seidengewebe, Spitzen oder Tüll werden zur Erzielung neuartiger Effekte zunächst mit einem Gemisch aus Bzn. u. Triacetin angefeuchtet, nach dem Trocknen beiderseitig mit dünnen transparenten, gegebenenfalls gefärbten Cellulosefolien belegt u. zwischen auf 130 — 140° beheizten Walzen unter 40 — 60 kg/qcm Druck miteinander verpreßt. (F. P. 821 800 vom 17/8. 1936, ausg. 13/12. 1937.) SEIZ.)

Joseph Brandwood, England, *Konditionieren von Textilien*. Man behandelt Textilien oder Gewebe unter Vermeidung des Niederschlagens von schädlicher Feuchtigkeit auf den Stoffen in einem Behälter unter Vakuum mit Dampf, wobei man oberhalb des Kp. arbeitet, den das W. bei dem jeweils herrschenden Vakuum besitzt. Die Dampfbehandlung wird so lange fortgesetzt, bis das Vakuum auf den gewünschten Wert gefallen ist. (F. P. 822 828 vom 9/6. 1937, ausg. 8/1. 1938. E. Prior. 9/6. u. 27/10. 1936.) PROBST.)

Brown Co., übert. von: **George Alvin Richter**, Berlin, N. H., V. St. A., *Cellulose-ester*. Die Cellulose wird mit einer wss. Lsg. einer wesentlich höher als W. sd. Mineralsäure getränkt; dann verdampft man das W., so daß die Säure auf der Cellulose zurückbleibt, u. verestert nun die entwässerte Faser. (Can. P. 372 025 vom 31/12. 1935, ausg. 22/2. 1938.) DONLE.

Celanese Corp. of America, Del., übert. von: **Herbert E. Martin** und **Dorsey A. Ensor**, Cumberland, Md., V. St. A., *Behandlung von Cellulosederivaten*. Man setzt die korrodierenden Eigg. der Prodd., wie Celluloseacetat, dadurch herunter, daß man sie mit einer Lsg. von 0,03—1% eines Oxydationsmittels, z. B. NaOCl, KOCl, NH₄OCl, H₂O₂, Na₂O₂, behandelt. (A. P. 2 109 496 vom 30/9. 1936, ausg. 1/3. 1938.) DONLE.

I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges., Frankfurt a. M., *Herstellung von Cellulose-hydratkunstseide* von großer Naß- u. Trockenfestigkeit, sowie Dehnung gek. durch Führung der Fäden aus dem üblichen Fällbad (enthaltenden 14% H₂SO₄ u. 31% Na₂SO₄ bei 50°) in ein stark erhitztes (80—90°) Zers.-Bad unter Streckung um mindestens 45%. Anschließend werden sie ohne Spannung aufgewickelt. Die benutzte Viscose hat z. B. 8% Cellulose u. eine Reife von 11° HOTTENROTH. (F. P. 825 391 vom 7/8. 1937, ausg. 2/3. 1938. D. Prior. 8/8. 1936.) BRAUNS.

Leon Lilienfeld, Wien, Österreich, *Herstellung von Kunstseidefäden oder -fasern von hoher Anfärbbarkeit aus Alkylcellulose*. Als Fällbad dient W. von 16°. Als Alkyläther der Cellulose dient ein solcher, der oberhalb 16° in W. unlösl. ist, darunter dagegen zu quellen beginnt u. bei weiterer Temp.-Senkung sich schließlich darin auflöst. A. P. 2 100 969 vom 7/11. 1933, ausg. 30/11. 1937. Oe. Prior. 13/6. 1921.) PROBST.

Leon Lilienfeld, Wien, Österreich, *Herstellung von künstlich geformten Gebilden, wie Kunstseide, aus Celluloseätherxanthogenaten*. Das Ausgangsprod. für die Spinnlsg. wird hergestellt, indem man auf Cellulose eine mehrwertige organ. Verb. (die N an wenigstens 1 C-Atom eines mehrwertigen aliph. Kernes dieser Verb. u. die außerdem ein Halogenatom an wenigstens 1 C-Atom dieses Kernes u. 1 O-Atom ebenfalls an wenigstens 1 C-Atom dieses Kernes gebunden enthält) einwirken läßt, das Einw.-Prod. hierauf xanthogeniert, das Xanthogenat gelöst u. die Lsg. weiter verarbeitet. Das O-Atom kann als Hydroxyl-O, das N-Atom als Imino-N vorliegen, die drei Atome N, O, Halogen können an drei verschied. C-Atome, es dürfen aber nicht mehr als 2 an dasselbe C-Atom gebunden sein. (A. P. 2 100 010 vom 22/6. 1932, ausg. 23/11. 1937. E. Prior. 4/7. 1931.) PROBST.

Gesellschaft für chemische Industrie in Basel, Basel, Schweiz, *Herstellung von gefärbten Kunstmassenlösungen aus Celluloseestern und -äthern*. Der Kunstmasselsg. werden fein verteilte Suspensionen von in W. unlösl. Farbstoffen, die aus wss. Emulsionen keine Affinität für Acetatkunstseide haben, zugegeben. Die wss. Emulsionen werden erhalten durch intensive Bearbeitung der Farbstoffe in Mahl- u. Knetapp. mit einem organ. Lösungsm. für Celluloseester, das gleichzeitig schwerflüchtig u. wasserlösl. ist, u. hierauf durch weiteres Vermahlen der M. mit einer leicht flüchtigen organ. Flüssigkeit. Z. B. 1 (Teil) 1,1',2,2'-Dihydroanthrachinonazin wird mit 1 Acetin kurz angezeitigt u. 2-mal durch eine geeignete Mühle passiert, sodann die entstehende Paste in 3 A. durch weiteres Vermahlen in einer Porzellankugelmühle während etwa 36 Stdn. verteilt. Diese Dispersion kann direkt in die Spinnlsg. eingerührt werden. (Schwz. P. 193 892 vom 20/8. 1936, ausg. 17/1. 1938.) PROBST.

Kodak Ltd., London, übert. von: **Stewart Jane Carroll**, Rochester, N. Y., V. St. A., *Filmherstellung*. Zum Abziehen des aus einem Cellulosederivat gebildeten Films von der filmbildenden Oberfläche wird an dem Abzugspunkt zwischen dem Film u. der Oberfläche eine Fl.-Libelle einer nichtlösenden Fl. vorgesehen. (E. P. 480 645 vom 24/7. 1937, ausg. 24/3. 1938. A. Prior. 7/8. 1936.) SCHLITT.

Marta Hillers, Rund um die Zellwolle. Leipzig: Lühe. 1938. (57 S.) 8°. M. 1.30.

XIX. Brennstoffe. Erdöl. Mineralöle.

John Mayer, *Verbrennung von Anthrazit in Staubform*. Mühlen zur Herst. des Brennstaubes. Verbrennungseinrichtungen. Beschreibung des Tir John-Kraftwerkes; Anlagen, Betriebsverfahren u. Betriebsergebnisse. (Colliery Guard. J. Coal Iron Trades 156. 59—61. 110—13. 21/1. 1938.) SCHUSTER.

G. K. Miroshnitschenko, *Thermoanthrazit als neue Art eines Gießereibrennstoffs*. Thermoanthrazit wird durch therm. Behandlung („Rösten“) von Naturanthrazit unter bes. Bedingungen hergestellt mit dem Ziele der Verwendung als Ersatz für Koks in der Metallurgie, für Elektroden u. dgl. Beschrieben wird die therm. Behandlung des Anthrazits zur Herst. des Thermoanthrazits als Gießereibrennstoff sowie die prakt. Ergebnisse der Verwendung dieser Kohleart bei der Herst. von Gußeisen. (Ural-Metallurg. [russ.: Uralskaja Metallurgija] 1937. Nr. 4. 29—36.) SCHÖNFELD.

I. G. Arsamasszew und S. M. Schegal, *Versuch zur Verbrennung von schwefelhaltigem Ischimabajew-Masut im Gemisch mit gasförmigen Brennstoffen in Martinöfen*. Der S-Geh. des fertigen Metalles betrug bei Schmelzen, durchgeführt mit Ischimabajew-Heizöl (2—3% S) im Gemisch mit gasförmigem Brennstoff, nur bis 0,04%. Der Heizölverbrauch betrug bis 6%₀ der S-Geh. der Verbrennungsgase betrug bis 0,85 g/cbm. (Ural-Metallurg. [russ.: Uralskaja Metallurgija] 1937. Nr. 4. 39—43.) SCHÖNFELD.

—, *Die Verwendung der ausgebrauchten Gasreinigungsmassen*. Bestandteile ausgebrauchter Gasreinigungsmassen. Zus. schweizer. Gasreinigungsmassen, die viel Berlinerblau enthalten. Herst. von Blutlaugensalzen. Verwertung des S der Massen. (Schweiz. techn. Z. 1938. 81—82. 10/2. 1938.) SCHUSTER.

Toru Ogawa, Akio Matsui und Hidetaka Senoo, *Über die Hydrierung von Formosakohlen*. Immediatzus. der Ausgangskohlen, Koksqualität, Farbe der Asche u. Heizwert. Elementarzus. der Kohlen. Vers.-Bedingungen der Hochdruckhydrierung. Ausbeuten an Gas, W., Öl u. festem Rückstand. Verflüssigungsgrad. (Rep natur. Gas Res. Inst., Government Formosa. Nr. 1. 2 Seiten. Aug. 1937. Formosa. [Nach engl. Ausz. ref.]) SCHUSTER.

E. J. Bradshaw, *Über Erdöltechnik 1936 in Birma, insbesondere über den Schutz von Öl- und Gassanden*. Bohrtechn. Notizen, vor allem über Auskleidung, Zementierung von Bohrlöchern. (Rec. geol. Survey India 72. 141—50. Dez. 1937.) VOLGER.

J. von Braun, *Erdölchemie einst und jetzt*. Zusammenfassender Vortrag über Fortschritte in der Reinisolierung u. Erkennung der Einzelbestandteile des Erdöls, in bezug auf die Umformungen der Erdölbestandteile u. die darauf gegründete Verbesserung ihrer Verwendung für techn. Probleme. (Oel Kohle Erdoel Teer 14. 283—89. 8/4. 1938.) BUSCH.

Gustav Egloff, *Synthetische Produkte aus Erdöl*. (Petroleum 34. Nr. 10. 11—16. 9/3. Nr. 11. —8. 16/3. 1938. — C. 1938. I. 3143.) BUSCH.

N. I. Tschernoshukow und S. E. Krein, *Die Oxydation des Heptylbenzols und Dekahydronaphthalins in der flüssigen Phase*. Im Anschluß an eine Reihe von Unters., welche zeigten, daß für die Stabilität von Ölen das Verh. der in ihnen enthaltenen Naphthene u. Aromaten mit langer Seitenkette entscheidend ist, untersuchten Vff. die bei der Autoxydation von Heptylbenzol sowie Dekalin in fl. Phase entstehenden Oxydationsprodukte. Die Autoxydation der beiden Verb. erfolgte in Autoklaven mit Luft unter einem Druck von 10 at u. unter Variierung der Temp. u. der Oxydationsdauer. Vff. stellten fest, daß die Autoxydation von Heptylbenzol hauptsächlich zur Bldg. von Säuren neben einer geringeren Menge von neutralen O₂-haltigen Verb., die in der Erdölterminologie als harzartige Prodd. bezeichnet werden, führte. Das Dekalin dagegen bildete in der Hauptsache Säuren, zum größten Teil Asphaltensäuren, die weder in PAe. noch in Dekalin lösl. waren u. beim Oxydieren einen Nd. ergaben. Daneben wurden im Gegensatz zu Heptylbenzol beträchtliche Mengen an neutralen Prodd. einer tiefergehenden Oxydation wie Asphaltene, Carbene, Carboide gebildet. (Ihre Best. erfolgte nach der von Vff. in der Arbeit „Oxydation der Mineralöle“ Asneftisdat 1936 beschriebenen Meth.) Es zeigte sich außerdem, daß die Erhöhung der Temp. u. im geringeren Maße der Oxydationsdauer beim Oxydieren der beiden Stoffe bei sonst gleichbleibenden Vers.-Bedingungen eine tiefergehende Oxydation bewirkten, indem die Zwischenprodd. der Oxydation in höhere Oxydationsstufen übergeführt wurden (z. B. die Säuren in Oxysäuren, die Oxysäuren — in asphaltogene Säuren, die harzartigen Prodd. — in Asphaltene usw.). (Chem. J. Ser. B. J. angew. Chem. [russ.: Chimitscheski Shurnal. Sser. B. Shurnal prikladnoi Chimii] 10. 1435—49. Aug. 1937. Moskau, Wärmetechn. Inst., Lab. f. Heizstoffe.) v. KUTEPOV.

H. Otsuka, *Untersuchungen über die Dampfphasenspaltung*. III—V. Dampfphasenspaltung von Gasölen ohne und mit aromatischen Bestandteilen. (II. vgl. C. 1936. II. 229.) Zwei Gasöle vom Kp. 200—300° (Nr. 1 mit Aromaten, Nr. 2 dasselbe von Aromaten befreit) wurden bei 550—750° in der Dampfphase gespalten. In den bei verschied. Temp. erzielten fl. u. gasförmigen Spaltprodd. wurden die Ungesättigten,

Aromaten, Naphthene u. Paraffine bestimmt u. für die einzelnen Stoffklassen das Umwandungsverhältnis = umgewandelte Menge · 100/angewandte Menge ermittelt. Die Umwandungsverhältnisse sind für Paraffine u. Naphthene über einen weiten Temp.-Bereich sehr ähnlich u. fast unabhängig vom Geh. an Aromaten. Die Ausbeute an Spaltbenzin steigt mit der Spalttemp. auf ein Maximum u. fällt dann wieder. — Paraffine u. Naphthene zerfallen im Anfangsstadium der Spaltung in leichtere Prodd., während Aromaten stabiler sind u. sich bes. bei hohen Temp. weiter kondensieren. Deshalb ist die Ausbeute an hochsd. Spaltprodd. bei Nr. 1 viel höher als bei Nr. 2. Neben der Spaltung der Naphthene verläuft bei Sechseringen auch Dehydrierung zu Aromaten, die außerdem durch Kondensation ungesätt. Spaltprodd. entstehen. Nur bei verhältnismäßig niedrigen Spalttemp. scheinen auch Aromaten in kleinere aromat. Bruchstücke aufgespalten zu werden. (J. Soc. chem. Ind., Japan [Suppl.] 39. 380 B—83 B. Okt. 1936. [Nach engl. Ausz. ref.] HEIDER.

—, *Die Spaltung der Schieferöle*. Es wird eine DUBBS-Spaltanlage mit 54 t Kapazität beschrieben, die bei 24,6 at u. 510° Schieferrohöl bis auf Koks spaltet. Die Anlage besteht aus einem Röhrenofen, einer Rk.-Kammer, zwei Kokskammern, einem Fraktionierturm, einem Stabilisier- u. einem Absorptionsturm mit den dazugehörigen Ausrüstungen u. Maschinen. Apparative Einzelheiten. Aus 100 l Rohöl werden 60—65 l Rohbenzin mit Octanzahl etwa 65 u. Siedepunkt 214° gewonnen, das noch viel Phenole u. Pyridinbasen enthält. Das Rohbenzin wird mit Säure u. Lauge raffiniert u. anschließend redestilliert. Die Ausbeute an Reinbenzin beträgt 50% des Rohöls. (Rev. petrolifère 1937. Nr. 757. Suppl. 12—18. 29/10.) HEIDER.

R. W. Cray und M. M. Holm, *Gewinnung von Mercaptanen aus Spaltbenzinfractionen*. Gleichgewichtsdaten für die Absorption von Methyl- u. Äthylmercaptan durch Laugen aus den zugehörigen Spaltbenzinfractionen werden angegeben, ebenso die entsprechenden Daten für die Entfernung der Mercaptane aus den Laugenlsgg. durch Ausdämpfen. Die erhaltenen Werte werden durch Gleichungen, die aus der Gleichgewichtskonstante für die Neutralisationsrk. von Laugen u. Mercaptanen abgeleitet sind, zueinander in Beziehung gesetzt. Die Verwertung dieser Daten für die Konstruktion einer techn. Anlage wird erörtert. (Ind. Engng. Chem. 29. 1389—92. Dez. 1937.) SCHMELING.

Friedrich Neuwirth, *Benzingewinnung aus Kohle*. Bei Konst.-Unterss. an alpenländ. Braunkohlschwelteeren, die nach dem Verf. von v. WALTER u. STEINBRECHER (C. 1924. II. 2306) in Asphalte, Phenole, organ. Säuren, Montanharze u. Wachse, Pyridinbasen, Paraffin u. Neutralöl zerlegt wurden, konnten folgende Phenole als sicher nachgewiesen werden: o-, m-, p-Kresol, 1,3,4-Xylenol, Brenzcatechin. Phenol selbst wurde im Teer der älteren Seegrabner Glanzkohle gefunden, in Teeren jüngerer Braunkohlen findet es sich nur in Spuren. Mesityl konnte in einem Falle identifiziert werden. Bei der Dest. der Schwelteere tritt zum Teil eine erhebliche Neubildung von Phenolen ein, die aus der Spaltung bestimmter Inhaltsstoffe der Teere wie Cumaron u. seiner Homologen erklärt wird. In Teeren aus älteren Kohlen wurde Cumaron nicht gefunden; dementsprechend bilden die Neutralölfractionen dieser Teere bei der Dest. keine Phenole. — Beschreibung des Hochdruckhydrier-, des Synth.- u. des Druckextraktionsverf. zur Gewinnung fl. Kraftstoffe aus Kohle. (Österr. Chemiker-Ztg. 41. 75—82. 20/2. 1938. Donawitz-Leoben.) MARDER.

Shunzo Tsuneoka und Wataru Funasaka, *Studien über die Reinigung des für die Benzinsynthese verwendeten Ausgangsgases*. I. Über die Entfernung organischer Schwefelverbindungen bei niedriger Temperatur. Die Entfernung des organ. S aus den Synthesegasen mittels fester Adsorptionsmittel gelingt nicht. Silicagel, „Japan. Säureerde“, „Adosole“ führen nur zu teilweiser Entfernung des organ. S. Akt. Kohle ist anfangs sehr wirksam, erlahmt jedoch schnell. Auch die Umsetzung an mit Eisenoxyd bedecktem Bimsstein oder Luxmasse ist für die erforderliche weitgehende Reinigung ungenügend. Thyloxlg. ist gänzlich unwirksam. Mit Triäthanolaminlsg. (50%), der 3% Fe₂O₃ zugesetzt sind, lassen sich 80% des organ. S entfernen. (Sci. Pap. Inst. phys. chem. Res. 34. 301—09. Febr. 1938. [Orig.: dtsh.]) J. SCHMIDT.

Shunzo Tsuneoka und Wataru Funasaka, *Studien über die Reinigung des für die Benzinsynthese verwendeten Ausgangsgases*. II. Über die Entfernung organischer Schwefelverbindungen unter hoher Temperatur. (I. vgl. vorst. Ref.) Bei der Nacharbeitung der FISCHERSchen Arbeiten über die Entfernung des organ. gebundenen S aus Synthesegasen konnte die von FISCHER (C. 1932. II. 2569) mit 1% Ag auf Magnesit erzielten sehr guten Reinigungsergebnisse wie auch die mit akt. Kohle nicht

reproduziert werden, wohl aber die mit CuO-PbCrO_4 -Kontakten bei 450° , mit Ni- bei 350° u. Fe-Cu-Katalysatoren bei 300° bei Gasraumgeschwindigkeiten von etwa 330° . Es läßt sich unter diesen Bedingungen eine Entschwefelung unter $0,2\text{g S je } 100\text{ cbm}$ erzielen, wenn das Gas vorher von H_2S befreit wurde, da ein Teil der organ. S-Verbb. in H_2S übergeführt wird, ist eine Nachreinigung des Gases erforderlich. Mit Eisenoxyd auf Bimsstein u. mit „Luxmasse“ läßt sich die erforderliche Entschwefelung bei 350° u. einer Gasraumgeschwindigkeit von 330 erzielen, wobei alle S-Verbb. auf dem Katalysator gebunden werden, so daß eine Nachreinigung des Gases nicht erforderlich ist. Die verwendete „Luxmasse“ war ein Abfallprod. aus der Al-Herst. aus Alunit u. bestand nach Trocknung bei 105° aus $4,4\%$ SiO_2 , $37,4\%$ Fe_2O_3 , $27,6\%$ Al_2O_3 , $2,8\%$ CaO , $1,2\%$ Na_2O , $8,9\%$ K_2O ; Trockenverlust $3,6\%$, Glühverlust $19,2\%$. (Sci. Pap. Inst. phys. chem. Res. 34. 310—20. Febr. 1938. [Orig.: dtsh.])
J. SCHMIDT.

R. Heinze, *Über eine zweckmäßige Arbeitsweise zur Herstellung von Dieselkraftstoffen*. (Mitt. Ges. Braunkohlen- u. Mineralölforsch. Techn. Hochschule Berlin. Heft 12. 41—45. 1936. — C. 1937. I. 2308.)
KIKODSE.

M. Marder, *Über die Anwendung selektiver Lösungsmittel zur Verbesserung der motorischen Eignung von Braunkohlen-Dieselmotoren*. Durch Behandlung von Braunkohlenteerölen mit selektiven Lösungsmitteln erhält man Öle von ausgezeichneten Eigenschaften. Bes. bei Dieselmotoren werden neben der Zündwilligkeit Lagerbeständigkeit, Geruch u. Farbe verbessert; durch Überführung der Harz- u. Asphaltstoffe sowie der korrodierenden S- u. O-Verbb. in den Extrakt werden Korrosionswrkg. u. Verkokungsneigung herabgesetzt. Sprit, Phenol, Furfurol, Anilin, fl. SO_2 , Benzol, Nitrobenzol, Kresol, Pentan, Aceton, Crotonaldehyd u. Chlorex wurden auf ihre Brauchbarkeit als selektive Lösungsmittel für die Raffination von Braunkohlenteerölen geprüft. Durch Vgl. der analyt. u. motor. Daten der Raffinate u. Ausgangsöle wurde die Gütesteigerung festgestellt. Durch Veränderung der Lösungsmittelmengen lassen sich Öle von beliebiger Güte u. Eigg. herstellen. (Mitt. Ges. Braunkohlen- u. Mineralölforsch. Techn. Hochschule Berlin. Heft 12. 46—48. 1936.)
KIKODSE.

M. P.-M.-Edmond Schmitz, *Die Regeneration gebrauchter Öle. Ihre Möglichkeiten*. Die Verff., die zur Reinigung u. Regenerierung gebrauchter Öle vorgeschlagen, angewandt oder geschützt wurden, werden nach folgender Einteilung aufgezählt u. kurz beschrieben. 1. Rein mechan. Verff. (Filter, Zentrifugen, Superzentrifugen); 2. kombinierte mechan. u. chem. Verff.; 3. Kombination von Adsorptions- u. Lösungsmitteln; 4. vollständige Raffination durch: a) Schwefelsäurebehandlung; b) chem. Fällung durch Zusatz fetter Öle u. Verseifung mit Alkali, durch Na-Silicat, durch Formalin u. Schwefelsäure; c) Raffination mit Speziallösungsmitteln ohne Anwendung von Schwefelsäure, wie: Kresol, Phenol usw.; 5. Hydrierung, die hauptsächlich für die Regenerierung synthet. Öle in Betracht kommt; 6. Anwendung von Erden u. Spezialprodukten. Ihre Anwendung ist bei gewöhnlichen Ölen nützlich, kann aber z. B. bei Transformatorenölen schädlich sein. Beschreibung mehrerer Verfahren. Als Spezialprodd. werden genannt: Eisessig, Trichloräthylen, Glaucozil (ein nicht kryst. Silicat), Bauxit, Mg-Silicathydrat, akt. Kohle; 7. polymerisierende Stoffe, wie ZnCl_2 u. AlCl_3 . Die polymerisierten Alterungsstoffe werden nachträglich durch Filtration oder mit Bleicherde entfernt; 8. Dest. mit u. ohne Vakuum im Röhrenofen, aus der Blase oder nach Spezialverff. mit u. ohne Zusatz von Alkali; 9. verschied. Verff. für Spezialöle, wie Blasen von Transformatorenöl mit Stickstoff oder CO_2 zum Vertreiben der gelösten Luft u. des W., u. Zusatz verschied. Chemikalien zur Verhinderung der Oxydation; 10. Aufzählung von 13 Veröffentlichungen über die Regenerierung gebrauchter Öle. — Verunreinigungen im gebrauchten Öl: Aufzählung derselben, Herkunft der einzelnen Bestandteile. Besprechung des Einfl. der Verunreinigungen auf die Öle. — Die Möglichkeiten der Regenerierung hängen ab von der Möglichkeit des Sammelns dieser Öle. Bei gesondertem Sammeln der verschied. Ölarten brauchten ganz leichte Öle nur zentrifugiert u. mit Bleicherde behandelt zu werden, eventuell nach vorheriger W- oder Alkaliwäsche. Gewöhnliche Maschinenöle brauchten außerdem nur leicht raffiniert zu werden. Autoöle müssen dest., raffiniert u. filtriert werden. Transformatoren- u. Turbinenöle müssen bes. sorgfältig regeneriert werden. Am besten werden sie jedoch nachher als hochwertige Maschinenöle verwendet, da bei unzureichender Raffination wichtige, alterungshemmende Stoffe entfernt werden. Vf. schlägt vor, in den gebrauchten Ölen ganz neue Stoffe zu suchen u. sich nicht damit zu begnügen, aus ihnen wieder Frischöle zu machen. Die katalyt. Wrkg. der Metalle bei der Ölalterung wird be-

schrieben. Ein allgemeingültiges Rezept für die Regenerierung gebrauchter Öle gibt es nicht. (Bull. Ass. franç. Techniciens Pétrole 1938. 5—42. 1/3.) HEIDER.

W. Kley und **R. Gottschalk**, *Untersuchungen über die Abhängigkeit der Alterungsbeständigkeit der Schmieröle von ihrem Schwefelgehalt*. Schmieröle wurden 90 Stdn. bei 150° mit Sauerstoff gealtert u. von 9 zu 9 Stdn. die Zunahme der SZ., die Verschlammungszahl (ccm Bodensatz bei Lösen von 10 ccm Öl in 100 ccm PAe.) u. die Verkokung nach JENTZSCH ermittelt. Öle mit verschied. hohem Schwefelgeh. wurden bei 100° mit SO₂ behandelt u. im Motor gefahren. Dabei stiegen Schwefelgeh. u. Alterungsprodd. um so stärker an, je höher der S-Geh. von Anfang an war. Es wird angenommen, daß die Schmieröle Schwefel aus den Treibstoffen bzw. deren Verbrennungsprodd. aufnehmen. (Oel Kohle Erdoel Teer 14. 220—23. 15/3. 1938. Kiel, Deutsche Werke A.-G.) HEIDER.

J. Müller und **E. Neyman-Pilat**, *Die chemischen Bestandteile paraffinbasischer Schmieröle*. Es wurde versucht, fl. Paraffine aus Schmierölen zu isolieren, da deren Nachw. in Schmierölen bisher niemals geführt wurde. Ein poln. u. drei pennsylvan. Öle wurden erschöpfend mit selektiven Lösungsmitteln behandelt, durch Abkühlung einer Aufslg. in Aceton bzw. einer Mischung aus Aceton u. PAe. in zwei Teile mit verschied. Wasserstoffgeh. geteilt u. diese beiden Anteile in Ä. gelöst u. auf —70° abgekühlt. Die dabei auskryst. Teile hatten Mol.-Gew. 480—650, F. 14—19,5°, u. Wasserstoffgehh. entsprechend C_nH_{2n-0,8} bis C_nH_{2n+0,4}. Die berechneten Mol.-Refrr. lagen aber tiefer als die gefundenen, so daß die kryst. Anteile wahrscheinlich Isoparaffine + Naphthene mit geringem Aromatengeh. waren. Die Ausbeuten betragen 0,41—8,7%. Aus dem leichtesten pennsylvan. Öl wurden bei —70° 7,5% Krystalle erhalten, die hydriert wurden bis zur Übereinstimmung der berechneten u. gefundenen Mol.-Refraktion. Sie hatten dann Mol.-Gew. 479, F. 14,5°, u. entsprachen der Formel C_nH_{2n+0,7}, mußten also neben Naphthenen mindestens 35% Paraffine enthalten, die wegen des niedrigen F. von 14,5° wahrscheinlich Isoparaffine sind. Da die pennsylvan. Öle als am stärksten paraffinbas. angesehen werden, enthalten andere Öle wahrscheinlich noch geringere Mengen Isoparaffine. (J. Instn. Petrol. Technologists 23. 669—78. Nov. 1937.) HEIDER.

R. Heinze und **Gerhard Tschirpig**, *Über die Verwendung von Braunkohlenspaltbitumen als Straßenbaustoff*. (Mitt. Ges. Braunkohlen- u. Mineralölforsch. Techn. Hochschule Berlin. Heft 12. 49—59. 1936. — C. 1937. I. 1612.) KIKODSE.

Fritz Hoyer, *Über Bitumenemulsionen*. Allgemeines. (Farben-Chemiker 9. 106—08. März 1938. Köthen.) CONSOLATI.

Roger M. Lee, *Straßenoberflächenschutz*. Verschied. Arten von Straßenoberflächenbefestigung werden in großen Zügen besprochen. (Canad. Engr. 74. Nr. 9. 52 bis 72. 1/3. 1938.) CONSOLATI.

Georg Rothfuchs, *Gesetzmäßigkeit im Kornaufbau von Steinmehl (Füller)*. Vf. gibt die kleinsten Korndurchmesser verschied. Gesteinsmehle, wie sie graph. auf Grund von Windsichtverss. ermittelt werden können, an. Für die Berechnung der Oberfläche eines Füllers ist dies von großer Wichtigkeit. (Bitumen 8. 55—57. März 1938. Kassel.) CONSOLATI.

Edgar Morton, *Verwendung von Kalkstein zum Straßenbau*. Verschied. Sorten von Kalkstein werden auf ihre Eignung als Straßenbaumaterial verglichen u. Vers.-Ergebnisse mitgeteilt. (Surveyor Munic. County Engr. 93. 86 C. 21/1. 1938.) CONS.

Bernard E. Gray, *Auswahl von Gestein und Beimischungen zur Erzielung bester bituminöser Beläge*. Optimale Arbeitsbedingungen werden aufgeführt. (Rock Products 41. Nr. 3. 43. März 1938.) CONSOLATI.

E. Lenhart, *Die Bildungswärme der natürlichen Brennstoffe, ihre Bestimmung und ihr Einfluß auf die Verbrennungsgleichungen*. (Vgl. C. 1937. II. 4143.) Ableitung von Gleichungen u. Nomogrammen für die Verbrennungsluftmenge u. die Feuergasmenge fester u. fl. Brennstoffe. (Feuerungstechn. 26. 92—94. 15/3. 1938.) SCHUSTER.

J. W. Wells und **J. E. Hedrick**, *Abtrennung von Olefinen und Aromaten aus Kohlenwasserstoffgemischen*. Die Zuverlässigkeit mehrerer Methoden zur Best. des Aromaten- u. Olefingeh. von Mineralöldestillaten wird an Gemischen aus synthet. KW-stoffen überprüft. Als einzig brauchbare Arbeitsweise wird die gleichzeitige Abtrennung der Olefine u. Aromaten mittels Schwefelsäure u. die gesonderte Best. der Olefine durch Behandlung einer 2. Probe mit Schwefelmonochlorid angegeben. Die Wrkg. verschied. Schwefelsäurekonz. auf die durch Lsg. u. Polymerisation auftretenden Verluste bei der Schwefelsäuremeth. wird untersucht. (Refiner natur. Gasoline Manufacturer 17. 95—100. März 1938. Manhattan, Kans., Kansas State Coll.) MARDER.

Richard Heinze, Maximilian Marder und Herbert Pohl, *Ein Beitrag zur Analyse hochmolekularer Kohlenwasserstoffe mittels physikochemischer Messungen*. Die Ermittlung physikal.-chem. Kennzeichen bietet die beste Möglichkeit zur Aufklärung der Konst. u. Zus. von in Erdölen u. Teeren vorkommenden KW-stoffen u. KW-stoffgemischen. Die Additivität der physikal. Eigg. sowie die große Genauigkeit ihrer Messung erlauben es, bei der Kenntnis der Eigg. einzelner Gemischteilnehmer aus den physikal. Daten des Gemisches Aussagen über seine Zus. zu machen. Von Vff. wurden D., Anilinpunkt, Viscosität, Brechungsindex, Mol.-Refr. u. Parachor auf ihre Eignung zur Konst.-Aufklärung hochmol. KW-stoffgemische untersucht. Im Parachor werden Seitenketten u. Ringe quantitativ erfaßt, da sie seine Größe beeinflussen; hiermit ist die Möglichkeit gegeben, den feineren Mol.-Bau der Gemischinhaltsstoffe festzustellen. Die ermittelten Daten für spezif. Parachor sowie Anilinpunkt, Viscositätsverlauf u. spezif. Refraktion werden in Zahlentafeln u. Kurvenbildern wiedergegeben u. mit den errechneten Werten verglichen. Neben dem Parachor eignen sich bes. die Kennzahlen für Mol.-Refr. zur Ermittlung der Konstitution. Untersucht wurden einige *Handelsparaffine*, ein aus Boryslawer Ozokerit gewonnenes *Ceresin*, *Hartparaffin* nach der FISCHER-TROPSCH-Synthese, sowie hochraffiniertes *Paraffinum liquidum*. Die Konstanten zur Errechnung des Parachors wurden an Paraffin-Petroleummischungen verschied. Konz. ermittelt, aus denen der Parachor des Paraffins durch Extrapolation erhalten wurde. Die Unters.-Befunde decken sich mit den heute überwiegend vertretenen Anschauungen über die Struktur der untersuchten Stoffe. Im Boryslawer Ceresin wurden Verzweigungen der C-Kette qualitativ u. quantitativ nachgewiesen (im Durchschnitt etwa 3 Seitenketten je Molekül). Die Handelsparaffine wurden als n. Grenz-KW-stoffe, das Paraffinum liquidum als ein Gemisch von Naphthenen erkannt. (Mitt. Ges. Braunkohlen- u. Mineralölforsch. Techn. Hochschule Berlin Heft 12. 60—75. 1936. Berlin, Techn. Hochschule, Inst. f. Braunkohlen- u. Mineralölforsch.) KIKODSE.

—, *Eichung von Hoch-Zündwert- und Niedrig-Zündwert-I. P. T.-Diesel-Vergleichstreibstoffen in Cetan- und Cetanzahlen*. Bei Betriebsprüfungen von Dieseltreibstoffen auf Zündwerte sind n. Treibstoffe als sek. Vgl.-Öle den prim., d. h. Cetan- bzw. Ceten- u. α -Methylnaphthalinmischungen vorzuziehen, weil letztere teurer sind u. wegen ihrer für n. Treibstoffe nicht typ. D., Viscosität usw. unter Umständen zu Besonderheiten im Takt u. in der Art des Öffnens des Treibstoffventils führen. Die ANGLO-IRANIAN OIL Co. stellt für allg. Gebrauch einen I. P. T.-Hochzündwert- u. einen I. P. T.-Niedrigzündwert-Vergleichsdieseltreibstoff her, welche in 3 verschied. Laborr. auf je 2—3 verschied. Maschinen nach der Zündverzugsmeth. geeicht wurden. Die Cetanzahlen sind für das Hochzündwerts-Vergleichsöl $70\frac{1}{2}$ u. für das Niedrigzündwerts-Vergleichsöl 18, die Cetanzahlen sind $80\frac{1}{2}$ u. $20\frac{1}{2}$; die der Mischungen liegen linear. Die Abhängigkeit der Cetan- u. Cetanzahlen verläuft geradlinig. (J. Instn. Petrol. Technologists 24. 170—75. März 1938.) VOLGER.

—, *Zündwert von Dieseltreibstoffen*. Beschreibung von 2 Methoden zur Best. des Zündwerts von Dieseltreibstoffen für Kompressionszündungsmaschinen als Ersatz der früher (C. 1937. I. 4317) veröffentlichten Methode. Der Zündwert steht im umgekehrten Verhältnis zu der zur Ingangbringung der Verbrennung nach Beginn des Einspritzens benötigten Zeit. Er wird als Cetanzahl ausgedrückt, definiert als Cetan-Vol-%-Geh. einer Mischung von Cetan u. α -Methylnaphthalin mit gleichem Zündwert. Zwecks besserer Reproduzierbarkeit sind bei Prüfungen die sek. Vgl.-Öle des I. P. T. bzw. Mischungen derselben (vgl. vorst. Ref.) zu verwenden. Bei Meth. I — Zündverzugsprobe — wird an beliebiger Maschine der Winkel der Kurbelwendendrehung zwischen Beginn der Einspritzung u. der Zündung gemessen, bei Meth. II — Drosselprobe — wird an 4-Taktmaschine bei laufendem Motor das Drosselventil fest geschlossen u. der Expansionskammerdruck aufgezeichnet, bei welchem die Maschine fehl zu zünden anfängt. (J. Instn. Petrol. Technologists 24. 176—79. März 1938.) VOLGER.

J. E. Fratis und D. H. Condit, *Bestimmung der Verseifungszahl von Asphalt- und Asphaltölen*. Beschreibung einer einfachen Schnellmethode. Einzelheiten im Original. (Ind. Engng. Chem., Analyt. Edit. 9. 576—77. 15/12. 1937. San Francisco.) CONSOLATI.

H. E. Schweyer und H. C. Howell, *Bestimmung der Fleckzahl von Asphalt*. Um die Neigung eines Asphalts zum Schwitzen festzustellen, wird die Probe zwischen 16 Lagen eines bestimmten Papiers unter einem bestimmten Druck bei $54,4^{\circ}$ F bzw. 130° F behandelt. Die Anzahl Papierblätter, die von dem ausschwitzenden Öl gefärbt werden, gibt die Fleckzahl an. Auf diese Weise können Asphalte verschied. Herkunft

unterschieden werden. (Ind. Engng. Chem., Analyt. Edit. 9. 563—65. 15/12. 1937. Maurer, N. J.)

CONSOLATI.

Standard Oil Co. of California, San Francisco, übert. von: **William H. Hampton** und **John T. Rutherford**, Berkeley, Cal., V. St. A., *Gasförmige Brennstoffe*. Um Naturgas oder anderen für Leucht- oder Heizzwecke dienenden, nicht oder nur schwach riechenden Gasen einen charakterist. Geruch, der als Warnungsmittel dient, zu erteilen, setzt man dem Gas eine sehr geringe Menge eines schwefelhaltigen öligen Prod. zu, das man aus dem bei der Raffination von Mineralölen mittels H_2SO_4 anfallenden *Säureschlamm* gewinnt. Man dest. letzteren, fängt den öligen Teil des Destillats gesondert auf u. neutralisiert u. wäscht, wenn nötig, mit Wasser. Man kann den Säureschlamm auch durch Zusatz von W. in eine wss. saure u. eine teerhaltige Schicht trennen u. aus letzterer den Zusatzstoff durch Dest. gewinnen. (A. P. 2 094 270 vom 17/12. 1929, ausg. 28/9. 1937.)

BEIERSDORF.

International Hydrogenation Patents Co., Ltd., Vaduz, *Druckhydrierung von hochsiedenden, destillierbaren Druckhydrierungsprodukten*. Halogenhaltige, hochsd. Druckhydrierungsprodd., aus denen die Hauptmenge der Halogene in bekannter Weise durch Zusatz von Ca-Verbb. ausgefällt u. entfernt wurde, werden, gegebenenfalls nach Vermischung mit nicht vorbehandelter Kohle, vor oder während der Aufheizung mit halogenfreien, nicht oxydierenden Säuren oder ihren Ammonium- oder Alkalisalzen, z. B. mit $(NH_4)_2CO_3$ oder H_3PO_4 , versetzt, so daß aus den Ca-Halogeniden Halogenwasserstoff frei gemacht oder NH_4 - oder Alkalihalogenide gebildet werden. Die störende Bldg. von Polymerisationsprodd. bei der weiteren Druckhydrierung, zu der die genannten Ausgangsstoffe sonst neigen, wird dadurch vermieden. (E. P. 481 875 vom 15/8. 1936 u. 15/6. 1937, ausg. 14/4. 1938.)

SEITER.

N. V. de Bataafsche Petroleum Maatschappij, Holland, *Behandeln von Erdöl- oder Gasbohrlöchern*. Erdöl- oder Erdgasbohrlöcher müssen auch beim Durchfahren von zertrümmerten oder nicht hinreichend festen Gesteinsschichten gegen das Eindringen von Gas u. W. geschützt werden. Man imprägniert diese Schichten mit hydrolysierbaren organ. Si-Verbb., die gegenüber analogen anorgan. Si-Verbb. den Vorteil bieten, daß keine korrodierenden Säuren frei werden. Die organ. Si-Verbb. sollen die Struktur $Si(OR)^nX^{4-n}$ aufweisen, wo R eine Alkyl- oder Arylgruppe, n 1, 2, 3 oder 4 u. XH, O, OH, NH_2 , Cl, NO_2 , SH, SO_2 bedeuten. Geeignet sind z. B. *Trimethylsiliciummethylester*, *Diäthylsiliciumdiäthylester*, *Siliciumtetraäthylester*, *Siliciumtriphenylester*, *Diphenylsiliciumdiäthylester*, *Diäthylsiliciumoxyd*, *Triäthylsiliciumhydroxyd* $(C_2H_5)_3Si(OH)_3$, *SiOH*, *Diphenylsiliciumhydroxyd* $(C_6H_5)_2Si(OH)_2$, *Propylkieselsäure*, *Benzokieselsäure* $(C_6H_5)_3SiOOH$, *Chlorsiliciumtriäthylester* $SiCl(O_2C_2H_5)_3$, *Aminosiliciumtriäthylester* $NH_2Si(O_2C_2H_5)_3$, *Aminosiliciumtrimethylester* $NH_2Si(OCH_3)_3$, *Nitrosiliciumtriäthylester*, *Siliciumtetraäthylaminoester* $Si(O_2C_2H_4NH_2)_4$, *Disiliciumhexamethylester* $(CH_3O)_3Si-Si-(CH_3O)_3$, *Disiliciumtrimethyltriphenylester* $(CH_3O)_3Si-Si-(C_6H_5O)_3$, *Trimethyltriphenyldisilicat* $(CH_3O)_3Si-O-Si-(C_6H_5O)_3$, *Hexaäthylidisilicat* $(C_2H_5O)_3Si-O-Si-(C_2H_5O)_3$, *Octamethylorthotrisilicat* $(CH_3)_8Si_3O_{10}$, *Octaäthyltetrametasilicat* $(C_2H_5)_8Si_4O_{12}$, *Tetramethylpentasilicat* $(CH_3)_4Si_5O_{12}$. Die organ. Si-Verbb. werden in organ. Lösungsmitteln, wie Bzn. Bzl., A., Ketonen, Estern gelöst u. mit Ton zu einem Schlamm angerührt, dem man noch geringe Mengen hochmol. Fettsäuren oder deren Al-, Mg- oder Ca-Salze oder hochmol. Amine, wie Cetylamin, Dioctylamin, Trihexylamin, Triamylolamin, Anilin, Xylidin, Äthylanilin, Diäthylanilin, Indol, Pyridin, Picolin, Lutidin, Chinolin, als Peptisationsmittel u. Stabilisierungsmittel zusetzt. (F. P. 825 079 vom 31/7. 1937, ausg. 23/2. 1938.)

J. SCHMIDT.

N. V. de Bataafsche Petroleum Maatschappij, Holland, *Erhöhen der Förderung aus Erdöl- oder Gasbohrlöchern*. Um aus Bohrlöchern die die Poren des anstehenden Gesteins verstopfenden Verschlämmungen zu entfernen, behandelt man sie mit verd. HCl. Hierdurch werden Carbonate zers., nicht aber die ebenfalls vorhandenen Sulfate. Setzt man nun der HCl geringe Mengen Ba-, Sr- oder Pb-Salze zu, so werden die von der HCl nicht angegriffenen Sulfate in die schwerlös. Sulfate übergeführt werden. Diese werden aber durch die hiermit verbundenen Vol.-Änderung gelockert u. dann zusammen mit der HCl aus dem Bohrloch herausgespült. (F. P. 824 920 vom 29/7. 1937, ausg. 18/2. 1938.)

J. SCHMIDT.

Tret-O-Life Co., übert. von: **Charles M. Blair**, Webster Groves, Mo., V. St. A., *Brechen von Erdöl-Wasseremulsionen*. Als Demulgierungsmittel für die Zerstörung von Erdöl-W.-Emulsionen werden alkylierte arom. Sulfonsäuren in Form von kom-

plexen Aminsalzen verwendet. Die komplexen Amine erhält man durch Kondensation von sek. Aminen mit bis zu 24 C-Atomen mit einem Phenol u. einem Aldehyd. Geeignete Prodd. erhält man z. B. 1. durch Umsatz von 94 g Phenol in 100 cem W., das 103 g Diäthanolamin enthält, mit 100 g 30%_{ig}. Formaldehyd. Mit dem erhaltenen gelben viscosen Öl neutralisiert man Dipropyl-naphthalinsulfonsäure. 2. 10 g Acetaldehyd u. 29 g Di-n-butylamin werden bei 94° mit 25 g tert. p-Butylphenol kondensiert u. das Prod. mit Triisopropyl-naphthalinsulfonsäure neutralisiert. 3. Ein ähnliches Prod. wird aus 19 g Heptaldehyd, 17,5 g Diäthanolamin u. 30 g A. u. 25 g tert. p-Butylphenol bei 77° u. anschließender Neutralisation mit Triisopropyl-naphthalinsulfonsäure erhalten. (A. P. 2 110 837 vom 21/6. 1937, ausg. 8/3. 1938.) J. SCHMIDT.

Tret-O-Lite Co., Webster Groves, übert. von: **Melvin de Groot**, St. Louis, Mo., V. St. A., *Brechen von Erdöl-Wasseremulsionen*. Als Demulgierungsmittel für die Zerstörung von Erdöl-W.-Emulsionen werden Amide von höheren Fettsäuren oder Oxyfettsäuren verwendet, bei denen das H-Atom der Aminogruppe nicht oder durch einen KW-stoffrest ersetzt ist, während das andere H-Atom durch einen KW-stoffrest ersetzt ist, der eine OH-Gruppe u. eine Sulfatgruppe trägt, wobei außerdem die C-Kette des KW-stoffrestes noch durch Heteroatome unterbrochen sein kann. Bes. geeignet sind *Monoamylkaliumglycerinsulfatstearylamid* oder die entsprechende Verb., in der der Stearylrest durch Natriumricinolsäuresulfat ersetzt ist. Die Prodd. sind in W. lösl., aber in Öl unlöslich. (A. P. 2 110 846 vom 21/6. 1937, ausg. 8/3. 1938.) J. SCHMIDT.

Tret-O-Lite Co., Webster Groves, übert. von: **Melvin de Groot**, St. Louis, Mo., V. St. A., *Brechen von Erdöl-Wasseremulsionen*. Man verwendet als Demulgierungsmittel für die Zerstörung von Erdöl-W.-Emulsionen alkylierte arom. Sulfonsäuren, deren Alkylgruppen durch Heteroatome (O, S, N) unterbrochen sind. Man erhält diese Verb. durch Umsetzen von chlorierten Ätheralkoholen mit Bzl. oder Naphthalin u. nachträglicher Sulfurierung. Analog werden die S-haltigen u. N-haltigen Verb. erhalten. Bes. geeignet sind *2-Diamylaminoäthyl-5-propylbenzol-1-sulfonsäure*, *3-Amylaminoäthyl-6,7-dipropyl-naphthalin-2-sulfonsäure*, *3,4-Dibutylxyäthyl-naphthalin-2-sulfonsäure*. (A. P. 2 110 848 vom 21/6. 1937, ausg. 8/3. 1938.) J. SCHMIDT.

Standard Oil Co. (Indiana), übert. von: **Frederick W. Sullivan jr.**, Hammond, Ind., V. St. A., *Spaltverfahren*. Um bei der Spaltung von Mineralölen das häufige Zurückleiten der unerwünschten Zwischenfraktionen zu vermeiden, spaltet man die Ausgangsöle in der ersten Spaltzone bei sehr hohen Drucken, 52—204 at, u. die anfallenden Zwischenkondensate vom Siedebereich der Gasöle in einer 2. Erhitzerzone bei niedrigen Drucken, aber hohen Temp. auf olefin. Gase. Diese leitet man in die 1. Spaltzone zurück, in der sie zu Benzenen polymerisiert u. kondensiert werden. (A. P. 2 108 395 vom 30/12. 1933, ausg. 15/2. 1938.) J. SCHMIDT.

Universal Oil Products Co., übert. von: **John B. Barnes**, Chicago, Ill., V. St. A., *Spaltverfahren*. Die Hauptmenge (75%) des zu spaltenden Mineralöles wird einer 1. Fraktionierkolonne für Spaltdämpfe zugeleitet. In dieser Kolonne werden Bzn. u. Rücklauföl gewonnen. Das Rücklauföl wird in einer Erhitzerschlange bei etwa 505° u. 17 at gespalten, durch Zusatz von 5% Frischöl auf 480° abgeschreckt u. oben in eine Spaltkammer eingeleitet. Aus dieser Spaltkammer werden oben die dampfförmigen Spaltprodd. abgezogen u. mit dem Bzn. der erwähnten Kolonne vereinigt. Die fl. Anteile aus der Spaltkammer werden unter Entspannung einer Nachverdampfung unterworfen u. die hierbei abfallenden Dämpfe der erwähnten Kolonne zugeleitet. Die vereinigten Destillate werden in einer 2. Erhitzerschlange bei etwa 565—595° gespalten, durch eine Spaltkammer geleitet u. aus dieser oben die dampfförmigen u. unten die fl. Anteile abgezogen u. beide unter Entspannung einem Verdampfer zugeleitet. Diesem führt man oben 20% des Frischöls zu. Die Dämpfe aus dem Verdampfer treten in eine aufgesetzte Fraktionierkolonne über, aus der Bzn. u. Rücklauföl abgezogen werden. Das Rücklauföl u. der Rückstand aus dem Verdampfer werden der 1. Spaltschlinge wieder zugeführt. Man erhält etwa 60% klopfestes Bzn. u. 20% hochwertiges Heizöl bei einem geringfügigen Anfall an Koks. (A. P. 2 107 269 vom 16/3. 1931, ausg. 8/2. 1938.) J. SCHMIDT.

Universal Oil Products Co., übert. von: **Kenneth Swartwood**, Chicago, Ill., V. St. A., *Spaltverfahren*. Benzinreiche Mineralöle werden zusammen mit Spaltprodd. von Schwerbenzin in einer Fraktionierkolonne bei etwa 14 at in Bzn., Schwerbenzin, Kp. 165—255°, u. Rückstand fraktioniert. Das Schwerbenzin wird bei etwa 480° u. 70 at in einer Erhitzerschlinge gespalten u. der Fraktionierkolonne wieder zugeleitet. Der Rückstand wird zusammen mit Spaltprodd. einer 2. Spaltzone bei etwa 3,5 at

in einem Verdampfer in Dämpfe u. Rückstand zerlegt, der aus dem Syst. abgezogen wird. Die Dämpfe werden in einer 2. Kolonne in Bzn. u. Rücklauföl fraktioniert u. das Rücklauföl wird in Erhitzerschlange u. Spaltkammer bei etwa 510° u. 28 at gespalten u. dem erwähnten Verdampfer unter Entspannung zugeführt. (A. P. 2 107 454 vom 26/10. 1933, ausg. 8/2. 1938.) J. SCHMIDT.

Universal Oil Products Co., Chicago, Ill., übert. von: **Allan H. Calderwood**, Martinez, Cal., V. St. A., *Spaltverfahren*. Man leitet Frischöl in eine Fraktionierkolonne für Spaltdämpfe ein, aus der man Rücklauföl zu einer Erhitzerschlange abzieht, hier bei etwa 515° u. 25 at spaltet, die Spaltprodd. oben in eine Spaltkammer einleitet, aus dieser unten Dämpfe u. fl. Spaltprodd. getrennt abzieht, die Dämpfe der Fraktionierkolonne zuleitet, die fl. Anteile unter Entspannung einer Nachverdampfung unterwirft u. die hierbei entwickelten Dämpfe wiederum der Fraktionierkolonne zuleitet. Der Rückstand aus dem Verdampfer wird durch Einführung von Sauerstoff oder Luft teilweise oxydiert, dann mit W. abgeschreckt u. schließlich in dünner Schicht auf einem umlaufenden Förderband bei etwa 650° verkocht. Die hierbei entwickelten Dämpfe werden dem Verdampfer zugeleitet. Man erhält etwa 65% klopfestes Bzn. u. 70 lbs Koks je Barrel Frischöl. (A. P. 2 108 649 vom 17/6. 1935, ausg. 15/2. 1938.) J. SCHMIDT.

Universal Oil Products Co., übert. von: **Charles H. Angell**, Chicago, Ill., V. St. A., *Spaltverfahren*. Mineralöl wird zunächst mit Dämpfen aus Spaltprodd. in Berührung gebracht, die hierbei nicht verdampften Anteile werden oben in eine Spaltkammer aufgegeben, die von den Spaltprodd. von oben nach unten durchströmt wird. Aus dieser werden unten die dampfförmigen u. fl. Spaltprodd. getrennt voneinander abgezogen. Die dampfförmigen werden wie erwähnt mit dem Frischöl unter Entspannung gewaschen u. dann der Fraktionierkolonne zugeleitet, während die fl. Anteile in einer Erhitzerschlange bei etwa 535 at u. 35 at gespalten u. anschließend verkocht werden. Die Dämpfe aus der Verkokungskammer werden der erwähnten Fraktionierkolonne zugeleitet. Der Rücklauf aus der Fraktionierkolonne wird in einer Erhitzerschlange bei etwa 510° u. 25 at gespalten u. dann der erwähnten Spaltkammer ohne Entspannung zugeleitet. (A. P. 2 109 631 vom 16/5. 1935, ausg. 1/3. 1938.) J. SCHMIDT.

Universal Oil Products Co., übert. von: **Jacob Benjamin Heid**, Chicago, Ill., V. St. A., *Spaltverfahren*. Frischöl wird zunächst in einer Erhitzerschlange bei etwa 510° u. 25 at gespalten u. dann in einem Abscheider von Spaltteer befreit, darauf durch eine Spaltkammer von oben nach unten geleitet, auf etwa 405° abgekühlt u. dann unter Entspannung einer Fraktionierkolonne zugeleitet. Das hier anfallende Rücklauföl, das über 300° sd. soll, wird in einer 2. Erhitzerschlange bei etwa 500° u. 25 at gespalten u. mit den Prodd. der 1. Spaltschlange vermischt. Der abgetrennte Spaltteer wird unter Entspannung auf etwa 4,2 at einer Nachverdampfung unterworfen, die hierbei gebildeten Dämpfe werden der Fraktionierkolonne zugeleitet u. der Rückstand wird verkocht. Eine Zwischenfraktion aus der Fraktionierkolonne (Kp. 200—315°) wird in einer 3. Erhitzerschlange bei 520° u. 42 at gespalten u. als Wärmeträger der Verkokungszone zugeleitet. Man erhält 67% Bzn. mit einer Octanzahl von 70 u. 54 lbs Koks je Barrel Frischöl. (A. P. 2 109 640 vom 18/7. 1934, ausg. 1/3. 1938.) J. SCHMIDT.

Power Patents Co., Hillside, übert. von: **David G. Brandt**, Westfield, N. J., V. St. A., *Spaltverfahren*. Man führt vorgewärmtes Gasöl in einen unter 17—21 at stehenden Verdampfer für Spaltprodd. ein, zieht die nichtverdampften Anteile zu einer Erhitzungszone ab, in der sie unter etwa 70 at auf 400—425 at erhitzt werden. Von hier gelangen die Prodd. unter Entspannung in einen zweiten Verdampfer. Die verdampften Anteile werden bei 510—565° u. 14—35 at gespalten u. dann unter Vermischung mit den fl. Anteilen aus dem zweiten Verdampfer in eine gemeinsame Spaltkammer geleitet, von der aus die Dämpfe in den ersten Verdampfer gelangen. Die hier nicht verdampften Anteile werden unter weiterer Entspannung auf unter 3,5 at einer Nachverdampfung unterworfen. Die Dämpfe aus dem ersten Verdampfer werden unter 17—21 at fraktioniert u. das hierbei anfallende Spaltgas wird in die Spaltzone zurückgeleitet. (A. P. 2 111 354 vom 27/7. 1932, ausg. 15/3. 1938.) J. SCHMIDT.

Universal Oil Products Co., übert. von: **Jacque C. Morrell**, Chicago, Ill., V. St. A., *Spaltverfahren*. Man spaltet Mineralöl zusammen mit Rücklauföl aus einer Fraktionierkolonne für Spaltdämpfe in einer Erhitzerschlange bei etwa 470° u. 21 at. Anschließend leitet man die Spaltprodd. von oben nach unten durch eine Spaltkammer, aus der man unten die fl. u. dampfförmigen Anteile getrennt abzieht, u. zwar die Dämpfe direkt zu einer Verdampfungszone u. die fl. Anteile zu einer Erhitzerschlange, von der sie nach Erhitzung auf 545° bei 7 at ebenfalls zum Verdampfer geleitet werden. Man

kann im Verdampfer auch auf Koks arbeiten. In diesem Falle müssen die fl. Anteile vorher, jedoch stärker erhitzt werden. Die Dämpfe aus der Verdampfungs- bzw. Verkokungszone werden in Bzn., Mittelöl u. Rücklauföl fraktioniert. Das Mittelöl wird in einer 3. Erhitzerzone bei etwa 535° u. 35 at nochmals gespalten, u. die Spaltprodd. werden zu 65% der Spaltkammer u. zu 35% dem Verdampfer zugeleitet. Man erhält 60% Bzn. (Octanzahl 70) u. 100 lbs Koks je Barrel Frischöl. (A. P. 2 111 401 vom 30/1. 1936, ausg. 15/3. 1938.)
J. SCHMIDT.

Gasoline Products Co., Inc., Newark, N. Y., übert. von: **William F. Moore**, Bayside, N. Y., V. St. A., *Spaltverfahren*. Frischöl wird zunächst in einer 1. Erhitzer-schlange unter 35 at auf 400—425° ohne Spaltung vorgewärmt, dann bei 21 at in Dämpfe u. fl. Anteile getrennt. Die Dämpfe werden in einer 2. Erhitzerschlange bei etwa 10 at u. 595° gespalten, während die fl. Anteile in einer 3. Spaltzone nur bei 450° u. 21 at gespalten werden, darauf werden die beiden Spaltprodd. mittels eines Injektors gemeinsam in eine Spaltkammer überführt, wo die höher erhitzten Dämpfe für die Spaltung der schweren Öle die erforderliche Wärme liefern. Gleichzeitig kann man in das Misch-ventil noch Dampf oder Luft als Dehydrierungsmittel einführen. Die Dämpfe aus der Spaltkammer werden unter Entspannung auf 3,5 at vom Teer befreit u. darauf in Bzn. u. Rücklauföl fraktioniert. Das Rücklauföl geht in die 2. Erhitzerschlange zurück. Aus dem Dämpfen des erwähnten Verdampfers kann man in einer Fraktionierkolonne das Bzn. herausfraktionieren, wobei dann nur die gasförmigen KW-stoffe u. die höher als Bzn. sd. Fraktionen der 2. Erhitzerschlange zugeleitet werden. (A. P. 2 111 222 vom 28/11. 1932, ausg. 15/3. 1938.)
J. SCHMIDT.

Standard Oil Co. (Indiana), Chicago, Ill., übert. von: **Harold V. Atwell**, White Plains, N. Y., V. St. A., *Aufarbeiten von Spaltrückständen*. Um aus Spaltrückständen aus Spaltverff. unter Zusatz von Kalk wertvollen Asphalt einerseits u. Kalk zusammen mit Koksresten andererseits zu gewinnen, behandelt man die Rückstände mit einer Propanfraktion aus den Spaltgasen derart, daß hierbei nur der Kalk u. die Koks-teilchen abgeschieden werden. Hierzu löst man die gasförmige Propanfraktion bei etwa 17—28 at u. 15—38° in den Rückständen. Hierdurch wird die Viscosität der Rückstände so weit erniedrigt, daß sich Kalk u. Koks leicht abtrennen. (A. P. 2 108 636 vom 16/2. 1934, ausg. 15/2. 1938.)
J. SCHMIDT.

Texas Co., New York, N. Y., übert. von: **Marcus T. Kendall**, Long Beach, Cal., V. St. A., *Raffination von Leichtöl*. Man fraktioniert Leichtöl in eine von etwa 183 bis 225° sd., leichte u. eine von etwa 225—255° sd., schwere Fraktion. Die leichte Fraktion wird mit 4 lbs rauchender H₂SO₄ je Barrel u. anschließend mit 9 lbs regenerierter H₂SO₄ raffiniert, während die schwere Fraktion mit 20 lbs je Barrel rauchender H₂SO₄ u. 5 lbs regenerierter H₂SO₄ behandelt wird. Die Raffinate werden neutralisiert u. vereinigt u. dann mit 18 lbs rauchender H₂SO₄ u. anschließend mit 7 lbs regenerierter H₂SO₄ nachbehandelt. Man erspart gegenüber bekannten Verff. etwa 30—40% an rauchender H₂SO₄. (A. P. 2 109 446 vom 13/1. 1934, ausg. 22/2. 1938.) J. SCHMIDT.

Kohle- und Eisenforschung G. m. b. H., Deutschland, *Raffination von Leichtölen*. Man behandelt Leichtöle zwecks Entfernung der korrosiven Verbb., wie S-Verbb., mit milde wirkenden Raffinationsmitteln, wie verd. H₂SO₄ u. dest. anschließend bei so niedrigen Temp., daß seine Zers. der gebildeten Polymerisationsprodd. nicht erfolgt u. diese somit nicht in das Destillat mit übergehen. Man erreicht dies durch Temp.-Erniedrigung mittels Vakuum oder Zusatz inerter Gase, wobei jedoch ein Mitreißen von Fl.-Tröpfchen zu vermeiden ist. Man kann auch die ganze Dest. bei gleichbleibender Temp. unter allmählicher Erhöhung des Vakuums vornehmen. Man erhält außerordentlich beständige Destillate. (F. P. 825 215 vom 5/8. 1937, ausg. 25/2. 1938, Belg. P. 422 869 vom 27/7. 1937, Auszug veröff. 19/1. 1938. Beide D. Priorr. 24/2. u. 25/3. 1937.)
J. SCHMIDT.

Phillips Petroleum Co., übert. von: **Lovell V. Chaney** und **Albert E. Buell**, Bartlesville, Okla., V. St. A., *Raffination von Leichtöl*. Man entschwefelt Leichtöle, indem man sie durch Fullererde filtriert, die mit einer Lsg. von Kupfersulfat u. Alkali-chlorid imprägniert wurde, wobei der Feuchtigkeitsgeh. der Fullererde höher sein soll, als dem Krystallwassergeh. des Kupfersulfats entspricht. Zusammen mit den Leichtölen führt man etwas Luft zu. Das Rk.-Gemisch wird mit einer Geschwindigkeit von etwa 1,5—12 cm je Min. von oben nach unten durch die Fullererde geleitet. Von Zeit zu Zeit leitet man Bzn. in umgekehrter Richtung mit etwa der 8-fachen Geschwindigkeit durch die Fullererde, um die abgeschiedenen Polymerisationsprodukte heraus-

zulösen, worauf die Fullererde wieder verwendungsfähig ist. (A. P. 2 111 487 vom 25/7. 1936, ausg. 15/3. 1938.) J. SCHMIDT.

N. V. de Bataafsche Petroleum Maatschappij, Holland, *Raffination von Kohlenwasserstoffölen*. Diese, wie Bznn., Kerosin, Heizöl, werden mit wasserfreien Cu-Raffinationsmitteln, wie Cu oder Cu-Oxyden, u. geringen Mengen HCl oder FeCl_3 behandelt. Anschließend behandelt man mit wss. FeCl_3 nach, um Cu-Mercaptide in Disulfide u. CuCl_2 überzuführen. Die hierbei anfallende Lsg. von FeCl_3 u. CuCl_2 wird mit Fe wieder auf Cu u. FeCl_3 aufgearbeitet. (F. P. 825 576 vom 14/8. 1937, ausg. 7/3. 1938.) J. SCHMIDT.

James M. Wadsworth, Tulsa, Okla., V. St. A., *Entfärben und Entschwefeln von Kohlenwasserstoffen*. Leichte KW-stofföle werden in der Dampfphase von oben nach unten durch Fullererde geleitet, worauf die Dämpfe eine in die Fullererde eingebaute Fraktionierkolonne von unten nach oben durchstreichen. In dieser Fraktionierkolonne werden die Polymerisationsprodd. herauskondensiert u. am Boden des die Fullererde u. die Fraktionierkolonne enthaltenden Gefäßes abgezogen. (A. P. 2 107 354 vom 20/12. 1928, ausg. 8/2. 1938.) J. SCHMIDT.

N. V. de Bataafsche Petroleum Maatschappij, Holland, *Raffination von Spaltbenzinen*. Um aus Spaltdestillaten die beständigen S-Verbb., wie Thiophen, zu entfernen, dest. man die Öle unter Zusatz eines polaren Lösungsm., wie Äthylendiamin, Nitrobenzol, Benzonitril, Monochloracetonitril, Phenylthiocyanat, Phenolthiocyanat, Pyridinformiat, Benzaldehyd, Aceton, Furfural, Furfurylalkohol, Chlorisopropylalkohol, Diacetonalkohol, Methanol, A., Anilin, Methylactat, Triacetin, Diacetin, Nitrobenzoesäuremethylester, Ameisensäure, Eisessig, Äthylchlorhydrin, Mono- u. Diglykolacetat, Milchsäurenitril, Toluidin, Chlorpyridin, Dichloräthyläther, Chloranilin, Chinolin, Isochinolin, Pyridin, Chlorphenol, Methylcyanid, Nitromethan, Essigsäureanhydrid. Hierbei bleiben die S-Verbb. im Rückstand u. werden aus diesem durch bekannte Methoden, wie Behandlung mit H_2SO_4 , raffinierende Hydrierung, selektive Oxydation oder Behandlung mit AlCl_3 entfernt. (F. P. 824 157 vom 9/7. 1937, ausg. 2/2. 1938.) J. SCHMIDT.

N. V. de Bataafsche Petroleum Maatschappij, Holland, *Raffinieren von Spaltbenzinen*. Um aus den bis etwa 225° sd. Spaltbenzinen die in ihnen enthaltenen Phenole in reiner Form abzuscheiden, fraktioniert man zunächst in 2 hintereinandergeschalteten Fraktionierkolonnen die über 175° sd. Anteile heraus, da nur diese Phenole enthalten. Man behandelt diese Fraktion mit etwa 30—50% ig. Alkalilauge, wobei die Alkalilauge so lange wiederholt verwendet wird, bis das Verhältnis saurer Öle zu Alkali in ihr 0,8 bis 0,98 beträgt. Da gleichzeitig auch Mercaptane durch die Alkalilauge mit gebunden werden, müssen diese vor der Trennung von Alkali u. Phenol entfernt werden. Man behandelt daher die angereicherte Alkalilauge mit oxydierenden Mitteln, wie H_2O_2 , Na_2O_2 , HOCl, $\text{Ba}(\text{OCl})_2$, wodurch die Mercaptide in Disulfide übergeführt werden, die man dann durch Lösungsmittel, wie Bzn., Bzl., Dichloräthan, CCl_4 , extrahiert, worauf dann die Phenole durch Säure in Freiheit gesetzt werden. (F. P. 824 612 vom 21/7. 1937, ausg. 11/2. 1938. A. Prior. 21/7. 1936.) J. SCHMIDT.

I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges., Frankfurt a. M. (Erfinder: **Mathias Pier**, Heidelberg, und **Friedrich Ringer**, Ludwigshafen), *Herstellung von Motorbrennstoffen* durch Zerlegen von Rohbenzol in zwei Fraktionen u. durch getrennte Reinigung der Fraktionen nach verschied. Raffinationsmethoden, dad. gek., daß man die bis etwa 150—160°sd. Fraktion in üblicher Weise, z. B. mit Schwefelsäure, raffiniert u. die höhersd. Fraktion der raffinierenden Druckhydrierung unterwirft. (D. R. P. 658 651 Kl. 12 r vom 13/1. 1933, ausg. 8/4. 1938.) KÖNIG.

British Celanese Ltd., London, *Motortreibmittel*. Um aus leichten KW-stoffen u. einem Alkohol mit weniger als 3 C-Atomen, wie Äthyl- oder Methylalkohol, eine homogene Mischung herzustellen, die auch beim Lagern nicht zur Schichtenbildg. neigt, gibt man zu dem KW-stoff 0,1—1% eines nicht sauren, höhere Alkohole u. sonstige Sauerstoffverbb. enthaltenden Prod., das aus den höchstsd. Fraktionen eines durch Oxydation von KW-stoffen, wie Butan, in der Dampfphase mit freiem O_2 erhaltenen Prod. besteht, mischt innig durch u. fügt dann den Alkohol hinzu. (E. P. 474 556 vom 7/1. 1937, ausg. 2/12. 1937. A. Prior. 25/1. 1936.) BEIERSDORF.

Standard Oil Development Co., V. St. A., *Motortreibmittel*. Motortreibmittel, die, wie Flugbenzine, einen größeren Geh. an Isopropyläther oder Äthern mit mindestens einer verzweigten C-Kette aufweisen, sind gegen W. weniger empfindlich als reines Benzin. Dies führt jedoch dazu, daß bei ihrer Verwendung als Flugbenzin in großen Höhen die Gefahr einer Abscheidung von Eiskristallen im Vergaser besteht, wozu

bereits die geringe Feuchtigkeit der angesaugten Verbrennungsluft genügen kann. Um nun eine Verstopfung der Leitungen zu vermeiden, setzt man den Treibstoffen geringe wasserlösliche Alkohole, wie Methanol, A., Propanol, tert. Butanol, Ketone, wie Aceton, Methyläthylketon, oder Äthylenglykol zu. Hierbei muß die Menge des Zusatzes so bemessen werden, daß eine sich ausscheidende wässrige Phase infolge eines hohen Gehalts an organischen Lösungsmitteln fl. bleibt. Es genügen 0,01—2%, meist sind 0,1—0,5% erforderlich. Nicht geeignet sind Dimethyläther, A., Formaldehyd, Acetaldehyd, da sie entweder zu flüchtig sind, oder das Klopfen der Treibstoffe begünstigen. Die Zusätze können auch anderen Treibstoffen, wie solchen, die größere Mengen von nicht wasserlöslichen höheren Alkoholen, wie tert. Amylalkohol, Ketonen, wie Methylpropylketon, Diisopropylketon, oder Aminen, wie Anilin, Tolidin, enthalten, zugesetzt werden. (F. P. 825 559 vom 13/8. 1937, ausg. 7/3. 1938. A. Prior. 15/8. 1936.) J. SCHMIDT.

Monsanto Chemical Co., St. Louis, Mo., übert. von: **Thomas W. Bartram**, Nitro, W. Va., V. St. A., *Antioxydationsmittel*. Man versetzt KW-stofföle, bes. Spaltbenzine, mit geringen Mengen von Kondensationsprod. von Diarylarylendiaminen, wie Diphenyl-p-phenylendiamin, Di- α -naphthyl-p-phenylendiamin, Di- β -naphthyl-p-phenylendiamin, Di-p-tolyl-p-phenylendiamin, Dianilnaphthalin, symm. Diphenylbenzidin mit S oder SCl₂. Man erhält die Kondensationsprod. z. B. durch Erhitzen von 26 Teilen Diphenyl-p-phenylendiamin mit 12 S in Ggw. von J als Katalysator. Das Prod. wird mit Aceton extrahiert, wobei das wirksame Prod. in Lsg. geht. (A. P. 2 111 306 vom 12/9. 1935, ausg. 15/3. 1938.) J. SCHMIDT.

N. V. de Bataafsche Petroleum Mij., Haag, Niederlande, *Herstellung von Schmierölen, Isolierölen und ähnlichen viscosen Ölen*. Zu synthet. KW-stoffölen, wie sie durch Polymerisation oder Kondensation aus ungesätt. oder aromat. KW-stoffen oder deren Gemischen erhalten werden, werden zwecks Erhöhung der Oxydationsbeständigkeit verhältnismäßig geringe Mengen (1—10%) von Extrakten aus natürlichen, über etwa 300° sd. KW-stoffölen oder deren Fraktionen, wie Schmierölfractionen, zugesetzt, die mit Hilfe selektiv wirkender Lösungsmittel für nichtparaffin. Verb., wie fl. SO₂, erhalten u. dann durch Hydrierung bei erhöhter Temp. (300—400°), erhöhtem Druck (100 at) u. in Ggw. eines Katalysators, wie Mo oder AlCl₃, verbessert worden sind. (F. P. 819 121 vom 13/3. 1937, ausg. 11/10. 1937. E. P. 476 984 vom 5/3. 1937, ausg. 13/1. 1938. Beide Holl. Prior. 13/3. 1936.) GRÄGER.

N. V. de Bataafsche Petroleum Mij., Niederlande, *Schmieröle, Isolieröle oder dergleichen* mit erhöhter Oxydationsbeständigkeit, bestehend aus synthet. KW-stoffölen mit verhältnismäßig hohem Mol.-Gew., die aus KW-stoffen mit niedrigem Mol.-Gew. durch Polymerisation oder Kondensation hergestellt worden sind, u. den aus fetten Ölen, wie Raps-, Sesam-, Sojabohnen-, Baumwollsaamen-, Oliven- oder Walöl, auf elektr. Wege (Voltolisation) oder auf chem. Wege (in Ggw. von Katalysatoren, wie AlCl₃ oder BF₃) hergestellten Polymerisationsprodukten. (F. P. 821 461 vom 5/5. 1937, ausg. 6/12. 1937.) GRÄGER.

Imperial Chemical Industries, Ltd., London, übert. von: **Charles Ockrent** und **David William Ferguson Hardie**, Liverpool, *Schmieröl*. Man kondensiert hochchlorierte Paraffine mit Aromaten, wobei die Menge der chlorierten Paraffine unter 40%, vorzugsweise 15—30% betragen soll, in Ggw. von AlCl₃. Der verwendete Katalysator wird nach Abtrennung des Kondensationsprod. gegebenenfalls unter Zusatz von etwas frischem AlCl₃ für eine zweite Kondensation verwendet, wobei jedoch die Kondensationstemp. etwas höher zu wählen ist. (E. P. 478 972 vom 27/7. 1936 u. 27/7. 1937, ausg. 24/2. 1938.) J. SCHMIDT.

Standard Oil Development Co., V. St. A., *Schmieröl*, dem zum Schutze gegen Oxydation bei höheren Temp. (über 149°) eine geringe Menge einer öllösl., oxydationshindernden organ., über 200° sd. Verb. mit der allg. Formel R—X_n—R', in der R u. R' organ. Reste bedeuten u. X ein negatives Element der 7. Gruppe des period. Syst. darstellt, wobei n eine Zahl von 1—4 sein kann, u. eine etwas kleinere Menge einer metallorgan., öllösl. Verb. von Bi, Sb u./oder Sn zugesetzt wird. Von jedem Mittel sind 0,01—1% zuzufügen. Z. B. 0,4% tert. Butylphenolthioäther, tert.-Amylphenoldisulfid oder 4-Butoxy-2-aminonaphthalin zusammen mit 0,2% Bi-Triphenyl, Sn-Triphenyljodid, Trimethyltriphenyldistannat, Sn-Tetrapropyl, Sn-Tetraisobutyl oder Sb-Triphenyl werden einem Mineralschmieröl mit einem Viscositätsindex über 70 zugesetzt. (F. P. 820 262 vom 3/4. 1937, ausg. 8/11. 1937. A. Prior. 8/5. 1936.) GRÄGER.

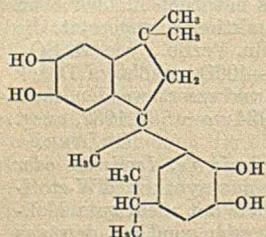
Standard Oil Development Co., Wilmington, Del., V. St. A., *Stockpungskernieriger für Schmieröle*, bes. KW-stoffschmieröle. Zu ihrer Herst. werden rohe synthet.

KW-stoffe, die durch Kondensation von Paraffin-KW-stoffen, zweckmäßig von solchen mit 10 oder mehr C-Atomen in gerader Kette, wie chloriertes Paraffinwachs, mit aromatisierten KW-stoffen, wie Naphthalin, in bekannter Weise in Ggw. eines Katalysators, wie AlCl₃, erhalten sind, einer vorsichtigen Behandlung mit stillen elektr. Entladungen unterworfen, z. B. bei einem Druck von 20 bis höchstens 200 mm Hg mit einer Spannung von 1000—10000 V u. einer Frequenz von 500—10000 oder mehr Wechsell. in der Sek., so daß die Viscosität des synthet. Öls nur um 1—100% erhöht wird. (Vgl. auch F. P. 815151; C. 1938. I. 1520.) (E. P. 479 479 vom 5/11. 1936, ausg. 3/3. 1938. A. Prior. 2/1. 1936.) GRÄGER.

Standard Oil Co., übert. von: **John A. Anderson**, Chicago, Ill., V. St. A., *Raffination von Schmierölfraktionen*. Man fraktioniert Rohöl in Bzn., Kerosin, Gasöl, Schmierölfraktionen u. Rückstand, der auf Asphalt verblasen wird. Die Schmierölfraktionen extrahiert man mit einem Lösungsm. für die asphaltartigen Anteile in der Weise, daß ein Raffinat mit einem Viscositätsindex von 92 erhalten wird. Dieses wird vom Lösungsm. befreit u. unter Vermeidung einer Spaltung bei etwa 360° im Vakuum bis auf etwa 4% Rückstand destilliert. Man erhält Schmierölestillate von guter Farbe, Farbbeständigkeit u. Oxydationsbeständigkeit. Gegebenenfalls werden die Destillate noch schwach mit Ton nachbehandelt. (A. P. 2 109 895 vom 19/11. 1934, ausg. 1/3. 1938.) J. SCHMIDT.

N. V. de Bataafsche Petroleum Maatschappij, den Haag, *Extrahieren von Schmierölfraktionen*. Man extrahiert Schmierölfraktionen mit selektiven Lösungsmitteln für die nichtparaffin. Anteile in der Weise, daß sehr große Extraktmengen anfallen, z. B. über 50%, dest. den vom Lösungsm. befreiten Extrakt im Vakuum, gegebenenfalls unter Zusatz von Lösungsmitteln für die aromatisierten Anteile, u. vermischt das Destillat mit dem Raffinat. Man erhält hochwertige Schmieröle in sehr hoher Ausbeute. Das Gemisch wird, falls nötig, noch einer Nachraffination mit H₂SO₄ unterzogen. (E. P. 479 916 vom 14/8. 1936 u. 11/8. 1937, ausg. 10/3. 1938.) J. SCHMIDT.

Standard Oil Co. (Ohio), übert. von: **Robert E. Burk** und **Herman P. Lankelma**, Cleveland, O., V. St. A., *Stabilisieren von Paraffin*. Um eine Verfärbung von Paraffin zu verhindern, versetzt man es mit geringen Mengen (0,001—0,5%) von 3,3,3',3'-Tetramethyl-5,6,5',6'-oxybicyclospiroidan. (A. P. 2 110 950 vom 10/2. 1936, ausg. 15/3. 1938.) J. SCHMIDT.



[russ.] **I. M. Gubkin** und **S. F. Fedorow**, Die Schlammlavane der Sowjetunion und ihre Beziehung zur Genesis der Erdölagerstätten der Krym-Kaukasischen geologischen Provinz. Moskau-Leningrad: In-t Gorjutschich Isskopajemych Akad. nauk SSSR. 1938. (44 S.) 2 Rbl.

Robert Etter Hardwicke, Petroleum and natural gas bibliography. Austin: Univ. of Texas. 1937. (167 S.) 8°. 2.00.

XX. Sprengstoffe. Zündwaren. Gasschutz.

Konrad, *Neuerungen aus der Sprengstoffindustrie*. Schluß zu C. 1938. I. 803. (Nitrocellulose 8. 198. Nov. 1937.) PANGRITZ.

A. Foulon, *Neue Sprengverfahren*. Besprechung einschlägiger Patente. (Nitrocellulose 9. 7—9. Jan. 1938.) SCHLÖTZER.

A. F. Beljajew, Je. Rdultowskaja und **Ju. B. Chariton**, *Über die Detonationsübertragung zwischen Initialexplosivstoffen*. II. *Die Abhängigkeit der Wahrscheinlichkeit der Detonationsübertragung von dem Abstand zwischen den Ladungen und von der Fläche der passiven Ladung*. (I. vgl. C. 1937. I. 3099.) (Physik. J. Ser. A. J. exp. theoret. Physik [russ.: Fisitscheski Shurnal. Sser. A. Shurnal experimentalnoi i teoretitscheskoi Fiziki] 7. 191—97. Jan. 1937. — C. 1937. I. 4321.) R. K. MÜLLER.

A. F. Beljajew und **Ju. B. Chariton**, *Über die Detonationsübertragung zwischen Initialexplosivstoffen*. III. *Die Dimensionen der detonationsübertragenden Teilchen*. (II. vgl. vorst. Ref.) (Physik. J. Ser. A. J. exp. theoret. Physik [russ.: Fisitscheski Shurnal. Sser. A. Shurnal experimentalnoi i teoretitscheskoi Fiziki] 7. 198—202. Jan. 1937. — C. 1937. I. 4321.) R. K. MÜLLER.

Julius Boschán, Budapest, *Zündstoff*, bestehend aus Nitrocellulose (50) (I), Lösungsmittel (100), wie Alkohole, Äther, Aceton, Ester, $KClO_3$ (10) u. einem Füllstoff, der den festen Aggregatzustand der Mischung bedingt (*Paraformaldehyd*). Weitere Zusätze: *Trikesylphosphat*, *fettähnliche Stoffe*, *dest. Teere*. (Ung. P. 117 221 vom 19/11. 1935, ausg. 15/11. 1937.) KÖNIG.

Imperial Chemical Industries Ltd., London, England, und **James Taylor**, Saltcoats, Schottland, *Druckgassprengpatrone*. Die NH_4NO_3 -Lsg., die beispielsweise aus 80 (Teilen) NH_4NO_3 (I), 5 $(NH_4)_2Cr_2O_7$, 2 Stärke u. 3 China clay besteht, enthält eine Initielladung aus Schwarzpulver, die in Patronenform eingebettet ist, deren Hülle aus Papier besteht, das mittels Chlornaphthalinwachs unbrennbar gemacht ist. Diese als C-Träger anzusehende Hüllenmasse u. die Stärke sollen höchstens 4, möglichst nicht über 3 Gew.-% des NH_4NO_3 betragen. Diese Ladung entwickelt bei der Zündung keine nitrosen Gase u. kein CO , da der O_2 -Träger I in Überschuß vorhanden ist. (E. P. 481 166 vom 4/9. 1936 u. 6/9. 1937, ausg. 31/3. 1938. Zus. zu E. P. 453 210; C. 1937. I. 1623.) HOLZAMER.

Imperial Chemical Industries Ltd., London, England, und **John Macfie Holm**, Glasgow, *Druckgas erzeugende Masse* auf Grundlage von Nitroguanidin (I) mit einem Bindemittel, z. B. Nitrocellulose (II), Guanidinnitrat (III), in Aceton lösl. Celluloseacetat (IV), neben sonstigen C-Trägern. 2 Beispiele: 1. Gemisch aus I u. II im Verhältnis 100 : 5. II enthält 12% N u. ist von bes. niedriger Viscosität. I wird mit einer Lsg. von II in Aceton gemischt u. zu Kugeln geformt. 2. 1,3 g der Mischung des Beispiels 1 werden als Primärladung einer Sekundärladung von 3,3 g einer Mischung von I : III : II wie 75 : 25 : 2,5 in Kugelform vorgelegt. Ähnlich wird IV verwendet. Die Ladungen erzeugen den Gasdruck allmählich u. können zur Leistung mechan. Arbeit, z. B. als Startpatronen für Explosionsmotore oder für Feuerlöcher verwendet werden. (E. P. 477 956 vom 6/7. 1936 u. 6/7. 1937, ausg. 3/2. 1938.) HOLZAMER.

Franz Thalhofer, Wien, *Künstlicher Nebel*. Als Grundstoff findet der bei der Al_2O_3 -Herst. aus Bauxit anfallende „rote Schlamm“ Verwendung. Vorteilhafte Zus.: 100—150 „roter Schlamm“, 5—20 Al-Pulver, 5—15 NH_4Cl , 30—50 $KClO_3$, 2—10 Holzkohlenpulver, 90—220 CCl_4 . (Ung. P. 117 231 vom 13/1. 1936, ausg. 15/11. 1937.) KÖNIG.

Leo Sarbó, Budapest, *Wunderkerzen* erhalten auf die bekannte Al-Pulverschicht an einem Ende der Kerze einen Überzug, bestehend aus P, Sr, Holzpech u. Schellack. Durch Reiben dieser Schicht entzündet sich die Kerze. (Ung. P. 117 209 vom 5/10. 1936, ausg. 2/11. 1937.) KÖNIG.

[russ.] **M. M. Abramowitsch**, **S. N. Grshebin** u. **M. M. Itkin**, Die Grundlagen des sanitären chemischen Luftschutzes. Rosstow: Rosstisdad. 1938. (334 S.) 6.50 Rbl.

Attilio Izzo, *Guerra chimica e protezione antigas*. 3^a edizione aggiornata ed aumentata. Milano: U. Hoepli. 1938. (XV, 613 S.) 16^o. L. 35.

XXI. Leder. Gerbstoffe.

Georgia Leffingwell und **Milton A. Lesser**, *Glycerin in der Lederindustrie*. Zusammenstellung über die Verwendung von Glycerin bei der Lederherst., bes. bei der Zurichtung. (Hide and Leather 95. Nr. 11. 26—29. 12/3. 1938.) MECKE.

Anton Mali, *Über das Beizen von Kalbsblößen für Boxkalf*. Genaue Angaben über die Durchführung der Beize in der Technik. (Cuir techn. 27 (31). 70—73. 1/3. 1938. Trzic [Yougoslawien].) MECKE.

J. A. Sagoschen, *Über ein neues Diagramm zur schaubildlichen Erfassung des Arbeitsverlaufes bei der Gerbextraktfabrikation*. In einer Abb. ist ein Diagramm wiedergegeben, das den Arbeitsverlauf in einer wärmewirtschaftlich zufriedenstellend arbeitenden Gerbextraktfabrik zeigt. Es veranschaulicht den Weg der verschied. Phasen vom Rohmaterial bis zum Endprod. unter Einbeziehung aller wichtigen Stationen, den Kreislauf innerhalb des Betriebes, sowie den Eintritt aller laufenden Zuschüsse u. den Austritt aller laufenden Überschüsse aus dem Betrieb. Einzelheiten s. Original. (Collegium 1937. 715—23. 1937. Stanislaw. w.) MECKE.

E. Immendorfer, *Über die Gerbwirkung aromatischer Chromverbindungen*. Es ist ein altes Problem, bes. volle Chromleder zu erzielen. Durch starke bas. Gerbung kann dies bis zu einem gewissen Grad erreicht werden, aber nur auf Kosten der Fläche; die Ausbeute an Vol. läßt sich auf diese Weise kaum erhöhen. Es wurde nun gefunden, daß bes. die aromat. Polycarbonsäure lösl. Chromsalze komplexer Art von intensiv gerbender u. stark füllender Wrkg. liefern. Infolge des starken Puffervermögens der polycarbonsauren Salze liegen die pH-Werte derartiger Chromsalze in frischer Lsg.

hoch. Beim Stehen sinken die p_H -Werte etwas ab, bei mehrtägigem Stehen flocken die Lsgg. aus unter weiterer Erniedrigung des p_H -Wertes. Die beim Gerben aufgenommene Chrommenge ist erstaunlich hoch (über 10 % Cr_2O_3) u. entsprechend auch die Menge der organ. Komponenten, die annähernd das 3-fache des Cr_2O_3 beträgt. Das Komplexsalz ist so fest an die Haut gebunden u. so beständig, daß es selbst durch eine erschöpfende Elektrodialyse in strömendem dest. W. nicht zerstört wird. Bei Verwendung reichlicher Mengen des Komplexgerbstoffes kann man sehr volle Leder mit Vol.-Erhöhungen von über 30% erzielen, u. zwar füllen sich die loseren Teile des Felles stärker als der Kern u. ebenso gehen von Natur lose Felle stärker auf als kernige. Eine derartig starke Füllung ist natürlich nicht ohne Einfl. auf den Charakter des betreffenden Leders. Im allg. genügt ja auch eine weitaus geringere Füllung, so daß man z. B. bei Boxkalt bei n. Chrommenge meist nur $\frac{1}{4}$ — $\frac{1}{3}$, bei Handschuhleder, Waterproof, Chevreaux mit $\frac{1}{3}$ — $\frac{2}{3}$ der maximal in Frage kommenden Menge der arom. Komponente, also mit einem Überschuß an anorgan. Chromsalz arbeitet. Zum Entsäuern genügt meist $\frac{1}{3}$ — $\frac{1}{2}$ der sonst erforderlichen Menge des Entsäuerungs-mittels. Die Farbstoffe ziehen sehr gleichmäßig auf. Wegen des verhältnismäßig hohen p_H -Wertes dringen sie aber tiefer ein als bei gewöhnlichem Chromleder. Auf die Fettung ist bes. bei starker Füllung zu achten. Bes. wirkungsvoll ist oxydierter Tran (Moellon) in geeigneter Emulsion. (Collegium 1937. 689—93. 1937. Ludwigshafen a. Rh., I. G. Farbenindustrie.) MECKE.

Frederic L. Hilbert, *Adstringenz; eine allgemeine Betrachtung über ihre Bedeutung bei der vegetabilischen Gerbung*. Vf. bespricht zuerst die Eigg. der pflanzlichen Gerbstoffe u. ihre Einteilung in Pyrogallol- u. Pyrocatechingerbstoffe. Danach erläutert Vf. den Einfl. der Nichtgerbstoffe, bes. der in manchen Gerbmitteln in erheblicher Menge vorhandenen Zucker u. zum Schluß bespricht Vf. noch ausführlicher die Eigg. einzelner Gerbmittel, wie z. B. Eiche oder Kastanie. (Hide and Leather 94. Nr. 20. 26—28. Nr. 24. 27—30. 95. Nr. 2. 31—33. Nr. 7. 19. 12/2. 1938.) MECKE.

M. R. Thiollet und R. Agrapart, *Kunstleder*. Ausführliche Darst. der beiden gebräuchlichsten Herst.-Methoden für Kunstleder (1. auf der Basis Fasermaterial + Latex u. 2. ein Gewebe + Nitrocellulose). (Rev. Chim. ind. Monit. sci. Quesneville 47. 34—44. Febr. 1938.) MECKE.

Alfred Henderson, *Lederprüfung zur Erlangung von Standardwerten über die Qualität des Leders*. Ausführliche Beschreibung der zur Zeit gebräuchlichen Unters.-Methoden bzw. App. über das physikal. Verh. der verschied. Lederarten. (Hide and Leather 95. Nr. 10. 13—14. 5/3. 1938.) MECKE.

J. Jány, *Die Qualitätsbeurteilung des Leders auf Grund des spezifischen Gewichtes und der Ergebnisse der chemischen Analyse*. (Vgl. C. 1937. II. 516.) Vf. begründet, warum Durchgerbungs- u. Rendementszahl, sowie der Geh. an Ledersubstanz u. die W.-Aufnahmefähigkeit keine allzu befriedigenden Aussagen über die Qualität eines Leders abgeben können. Dagegen gewinnt man durch Best. der Prodd. spezif. Gewicht \times Hautsubstanzzeh., bzw. spezif. Gewicht \times Geh. an echter Ledersubstanz Einblick in die Dichtigkeit der Faserstruktur, ohne daß hierzu andere als die gewöhnlichen Labor.-Mittel nötig wären. Beide Prodd. haben außerdem den Vorteil der Unabhängigkeit vom W.-Geh. u. erscheinen daher geeignet, für die Charakterisierung des Leders mit herangezogen zu werden. Die Umrechnung der gefundenen Analysenwerte auf einen willkürlich gewählten gemeinsamen W.-Geh. hat nur ziemlich problemat. Wert, weil der Feuchtigkeitsgeh. nicht nur von der äußeren Umgebung u. Nachbehandlung abhängig ist. Man handelt daher keinesfalls richtig, wenn man die Werte eines mit Bittersalz oder Sulfitablauge stark beladenen Kernstückes auf denselben W.-Geh. umrechnet, wie diejenigen einer wasserdicht gegerbten u. imprägnierten Sohle. Die Unabhängigkeit der obigen beiden Prodd. von dem Feuchtigkeitsgeh. bedeutet daher bestimmt einen Vorteil für die vergleichende Unters. verschied. Ledersorten. (Collegium 1937. 693 bis 700. 1937. Ujpest [Ungarn], Lederfabr. GEBR. MAUTHNER & Co.) MECKE.

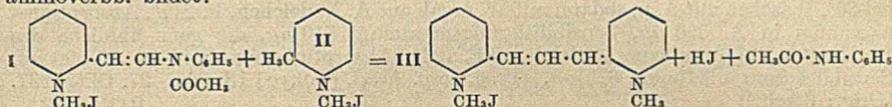
John Bleeck, London, *Pickeln von Blößen*. An Stelle der als Pickel verwendeten Salzsäurelsg. verwendet man eine konz. wss. Lsg. einer Mischung aus 60—65 (Teilen) Na_2SO_4 , 25—30 Kaolin, 7—10 Na_2SiF_6 u. 3—5 NaCl zum Pickeln von Blößen vor der Gerbung. (E. P. 480 895 vom 11/11. 1936, ausg. 31/3. 1938.) SEIZ.

[russ.] **A. A. Ptschelin**, Das Lackieren von Leder. Moskau-Leningrad: Gislegprom. 1937. (323 S.) 8.20 Rbl.

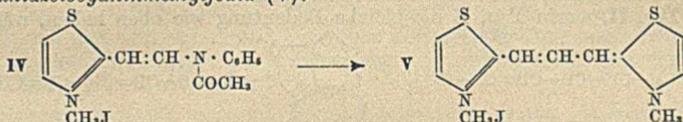
XXIV. Photographie.

Helmer Bäckström, A. Boström und Rob. Johansson, Die Farbempfindlichkeit des neuen Negativmaterials. IV. Das Negativmaterial von Kodak. (III. vgl. C. 1938. I. 3999.) Die Empfindlichkeit von gewöhnlichem unsensibilisiertem Kodakfilm NC, Kodak Verichrom, Kodak Super Grün, Kodak Supersensitive panchromatic u. zwei Porträtfilmmaterialien Eastman Portrait Panchromatic u. Eastman Super Speed Ortho Portrait für die verschied. Spektralgebiet mit u. ohne Vorschaltung von Filtern wird vergleichend geprüft. Dem Ideal am nächsten kommt die Verteilung der Farbempfindlichkeit bei dem Material Super-Sensitive. Alle Unterss. sind bei Tageslicht ausgeführt. (Nord. Tidskr. Fotogr. 21. 229—31. 1937. Stockholm, Techn. Hochsch., Photograph. Inst.) R. K. MÜLLER.

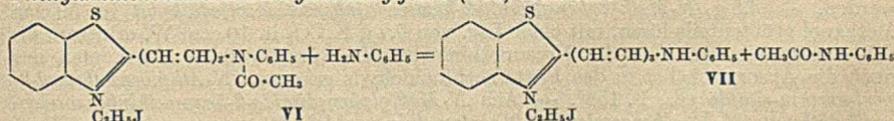
Terutarō Ogata, Über die Reaktionsfähigkeit der Arylacetaminopolymethinverbindungen. A. Arylacetaminoverbb. sind viel reaktionsfähiger als entsprechende Arylaminoverbb. u. kondensieren sich mit Verb., die eine reaktionsfähige Methylgruppe enthalten, in Ggw. von säurebindenden Stoffen. Beispiele: 2-Phenylacetaminoäthylpyridinjodmethylat (I) gibt mit α -Picolinjodmethylat (II) in Ggw. von K-Acetat in C₆H₅OH 2,2'-Trimethinpyridincyaninmethyljodid (III), das sich nicht aus 2-Phenylaminoverbb. bildet:



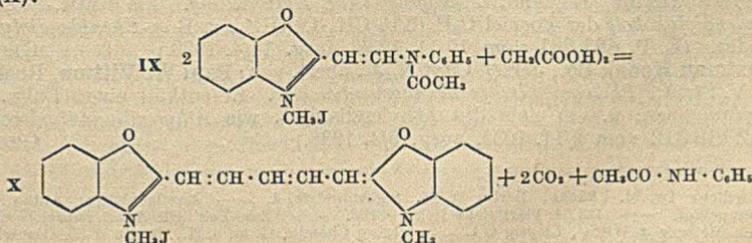
Entsprechend entsteht aus dem 4-Analogon von I u. der γ -Picolinverb. in Ggw. von 1-n. KOH-A.-Lsg. 4,4'-Trimethinpyridincyaninmethyljodid; u. in ähnlicher Weise aus 2-Phenylacetaminoäthylthiazolmethyljodid (IV) u. μ -Methylthiazolmethyljodid das Trimethinthiazolocyaninmethyljodid (V):



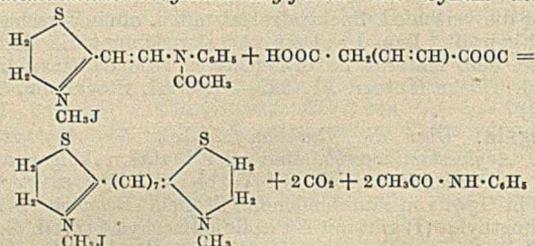
B. Arylacetaminoverbb. können als Reagens zur Identifizierung von Aminen dienen, da sie mit diesen sehr leicht unter Bldg. tiefgefärbter Aminocyanine reagieren. Beispiele: Aus μ -Phenylacetaminohexenylbenzthiazoläthyljodid (VI) u. Anilin wird das Phenylaminohexamethinthselenocyaninäthyljodid (VII) erhalten:



u. ganz analog aus μ -Phenylacetaminohexenylbenzselenzoläthyljodid (VIII) u. NH(CH₃)₂ das Dimethylaminohexamethinselenocyaninäthyljodid, aus VIII u. Piperidin das Piperidinhexamethinselenocyaninäthyljodid. — C. Wie Thioäther (vgl. E. P. 431 141; C. 1936. I. 4657) bzw. wie Aldehyd (vgl. DIETERLE u. RIESTER, C. 1937. I. 3910. II. 714) kondensieren sich Arylacetaminoverbb. in Ggw. von Trialkylamin a) mit Malonsäure unter Bldg. von Polymethincyaninen. Aus μ -Phenylacetaminoäthylbenzoxazolmethyljodid (IX) u. Malonsäure entsteht so z. B. das Pentamethinoxocyaninmethyljodid (X):

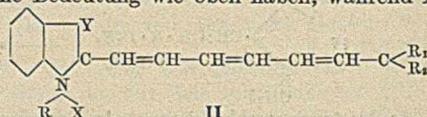
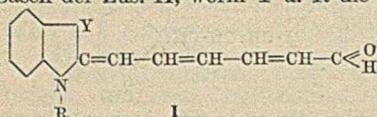


Auch *Pentamethin-chino-, -indo-, -thio-, -naphthothio-, -thiazolo-, -thiazolino-* u. *-selenocyanine* kann man auf diese Weise sehr leicht erhalten. b) mit Alkylmalonsäure ganz analog zu *meso-Alkylpentamethincyaninen*. Aus dem Alkyljodidanalogon von IX u. Methyl- bzw. Äthylmalonsäure werden das *meso-Methyl-* (XI) bzw. das *meso-Äthylpentamethinoxocyaninäthyljodid* (XII) gebildet. c) mit Glutaconsäure; es entstehen *Heptamethincyanine*: aus μ -Methylthiazolinmethyljodid u. Glutaconsäure in Ggw. von Triäthylamin *Heptamethinthiazolinocyaninmethyljodid*. Die Synth. des Farbstoffes XI



aus den oben genannten Komponenten in Triäthylamin durch 20 Min. langes Erhitzen bei 80°, Waschen mit Ä. u. sodann mit W. ergab aus A. Nadelchen, F. 217°, Absorptionsmaximum in A. 590 $\mu\mu$, Sensibilisierungsmaximum 610 $\mu\mu$, die ganz ähnliche des Farbstoffes XII graublau Nadelchen, F. 220°, Absorptionsmaximum in A. 590 $\mu\mu$, Sensibilisierungsmaximum 615 $\mu\mu$. (Proc. Imp. Acad. [Tokyo] 13. 325—27. Okt. 1937. [Orig.: dtsh.]) PANGRITZ.

I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges., Frankfurt a. M., *Pentamethin- ω -aldehyde heterocyclischer Basen*. Man erhält Aldehyde der Zus. I, worin Y Vinylgruppe, S oder Se, u. R Alkyl, wenn man die quaternären Salze von Imidohexamethinverb. von heterocycl. Basen der Zus. II, worin Y u. R die gleiche Bedeutung wie oben haben, während R₁,



einen arom. Rest u. R₂ eine Alkylgruppe darstellt, oder R₁ u. R₂ gemeinsam einen hydroaromat. Rest bilden, X gleich einem beliebigen Säurerest ist, mit alkal. Mitteln spaltet. Die Ausgangsstoffe können gemäß F. P. 773 648; C. 1935. II. 1489 dargestellt werden. — 4,8 g *N-Methylphenylimido-2-hexamethinbenzothiazoljodäthylat* in 50 cm Methanol größtenteils lösen, mit einer Lsg. von 0,7 g K₂CO₃ in 10 cm W. erhitzen, bis das Absorptionsmaximum des Hexamethinfarbstoffes verschwunden ist, u. man nur noch die Absorptionsbande des Pentamethinaldehyds erkennt. *N-Äthylbenzothiazol-2-pentamethin- ω -aldehyd*, F. 158°. — Aus *N-Methylphenylimido-2-hexamethinbenzoselenazoljodäthylat* *N-Äthylbenzoselenazol-2-pentamethin- ω -aldehyd*, rotorangefarbene Kristalle. Aus *N-Methylphenylimido-2-hexamethin-5-methoxybenzoselenazoljodäthylat* *1-Äthyl-5-methoxybenzoselenazol-2-pentamethinaldehyd*. — Aus *N-Methylphenylimido-2-hexamethin-4,5-benzobenzothiazoljodäthylat* *1-Äthyl-4,5-benzobenzothiazol-2-pentamethin- ω -aldehyd*, rotbraune Kristalle. — Aus *N-Methylphenylimido-2-hexamethin-6-methylchinolinjodäthylat* *N-Äthyl-6-methylchinolin-2-pentamethin- ω -aldehyd*, rotbraune Kristalle. — *Farbstoffzwischenprodukte*. (F. P. 824 565 vom 20/7. 1937, ausg. 11/2. 1938. D. Prior. 29/8. 1936.) DONLE.

George Taylor, England, *Photographische Entwicklung*. Als Entw.-Stoff wird ein *Arylendiglykokoll* der Formel C₆H₄(NH·CH₂·COOH)₂, z. B. *p-Phenyldiglykokoll*, verwendet. (E. P. 481 681 vom 10/11. 1936, ausg. 14/4. 1938.) GROTE.

Eastman Kodak Co., Jersey City, N. J., übert. von: **Paul W. Vittum**, Rochester, N. Y., V. St. A., *Photographischer Feinkornentwickler*. Er enthält einen Entw.-Stoff, wie Hydrochinon, u. ein Salz des Äthylendiamins, wie *Äthylendiaminhydrochlorid*. (A. P. 2 113 312 vom 2/11. 1935, ausg. 5/4. 1938.) GROTE.