

# Chemisches Zentralblatt.

1935 Band I.

Nr. 10.

6. März.

## Geschichte der Chemie.

- , *Professor Dr. Harold C. Urey, der Nobelpreisträger für Chemie 1934.* (Chemiker-Ztg. **58.** 1009. 15/12. 1934.) LESZYNSKI.
- Rutherford, Mme. Curie.** Nachruf. (Nature, London **134.** 90—91. 21/7. 1934.) SKALIKS.
- , *Gustav Embden.* Schilderung des wissenschaftlichen Lebenswerkes des am 25/7. 1933 verstorbenen Physiologen. (Hoppe-Seyler's Z. physiol. Chem. **230.** 3—11. 28/12. 1934.) LOHMANN.
- , *Martin Hahn.* Nachruf für den am 4/11. 1934 verstorbenen Direktor des Hygien. Instituts in Berlin. (Ber. dtsh. chem. Ges. **67.** Abt. A. 173. 5/12. 1934.) LINDENBAUM.
- Lars Yngström, Arvid Johansson.** Nachruf für den Leiter der techn. Forschungsarbeit u. des Techn. Büros des Jernkontor sowie des Hauptschriftleiters von Jernkontorets Annaler. (Jernkontorets Ann. **118.** 475—94. 1934.) WENTRUP.
- , *Carl von Linde.* Nachruf für den am 16/11. 1934 verstorbenen Forscher u. Industriellen auf dem Gebiete der Kältetechnik u. Gasverflüssigung, Ehrenmitglied der Deutschen Chem. Gesellschaft. (Ber. dtsh. chem. Ges. **68.** Abt. A. 30—32. 9/1. 1935.) LINDENBAUM.
- , *Carl von Linde.* Nachruf. (Z. Ver. dtsh. Ing. **78.** 1417—20. 8/12. 1934.) KUTZ.
- , *Geheimrat Professor Dr. phil. h. c. Dr.-Ing. E. H. Carl v. Linde f.* (Chem. Apparatur **21.** 229—30. 25/12. 1934.) LESZYNSKI.
- , *Carl v. Linde.* Nachruf. (Autogene Metallbearbeitg. **27.** 370—71. 1/12. 1934.) LESZYNSKI.
- A. Sander, Carl von Linde f.** (Z. kompr. flüss. Gase **31.** 53—56. 1934.) LESZ.
- , *Wilhelm Meigen.* Nachruf für den am 8/11. 1934 verstorbenen Hochschul-lehrer. (Ber. dtsh. chem. Ges. **68.** Abt. A. 29—30. 9/1. 1935.) LINDENBAUM.
- , *Jacob Meisenheimer.* Nachruf für den am 2/12. 1934 verstorbenen bedeutenden Forscher u. Hochschullehrer. (Ber. dtsh. chem. Ges. **68.** Abt. A. 32—33. 9/1. 1935.) LINDENBAUM.
- , *Sir Arthur Schuster.* Nachruf. (Nature, London **134.** 595—97. 20/10. 1934.) G. SCHMIDT.
- W. T. Gordon, William Hyde Wollaston, F. R. S. (1766—1828).** Angaben über Leben u. Wirken. (Nature, London **134.** 86—87. 21/7. 1934.) SKALIKS.
- I. G. Silberg, D. I. Mendelejew und das periodische System der chemischen Elemente.** Vortrag. Geschichtlicher Rückblick auf Leben u. Hauptwerk des Genannten anlässlich seines 100. Geburtstages. (Sowjet-Pharmaz. [russ.: Ssowjetskaja Pharmacija] **5.** Nr. 6. 29—39. 1934.) DEGNER.
- G. Urbain, Wie die Ideen Mendelejews in Frankreich aufgenommen wurden.** Vortrag. (Rev. sci. **72.** 657—61. 27/10. 1934. Paris, Sorbonne.) R. K. MÜLLER.
- Edmund O. von Lippmann, Alter und Herkunft des Namens „Organische Chemie“.** (Chemiker-Ztg. **58.** 1009—11. 1031—32. 22/12. 1934.) LESZYNSKI.
- Walthar Gerlach, Zur Frage nach der Entdeckung der Röntgenstrahlen.** (Vgl. C. 1933. II. 3240. 1934. II. 1569.) Es wird über die von RÖNTGEN bei seinen ersten Vers. benutzten Röhren berichtet. Wie RÖNTGEN die Röntgenstrahlung erforschte, ist gut bekannt, wie er sie entdeckte, bleibt Geheimnis. (Ergebn. techn. Röntgenkunde **4.** 156—62. 1934. München.) SKALIKS.
- George Barger, Pharmazie in vergangenen Zeiten.** Pharmaziegeschichtlicher Rückblick. (Pharmac. J. **133** ([4] 79). 391—93. 6/10. 1934.) DEGNER.
- Charles H. La Wall, Alchemistische Symbole in ihrer Verwendung in der Pharmazie.** Geschichtlicher Rückblick. Abbildungen. (Amer. J. Pharmac. **106.** 409—20. Nov. 1934. Philadelphia, Pa., U. S. A.) DEGNER.



**H. C. Beck** und **C. G. Seligman**, *Barium in altem Glas*. Vff. fanden in chines. Schmuckperlen aus Glas aus der HAN-Zeit (202 a. Ch. bis 221 p. Ch.), die durch hohe D. auffielen,  $BaO$  in Höhe von 19,2%. (Nature, London 133. 982. 30/6. 1934.) RÖLL.

**W. Theobald**, *Die Glas- und Metallöfen des frühen Mittelalters*. Beschreibung der verschiedensten Öfen, die für die von dem Benediktinermönch THEOPHILUS um die Mitte des 10. Jahrhunderts in seiner Diversarum artium schedula geschilderte, hochentwickelte Glastechnik u. Metallurgie erforderlich waren. (Chemiker Ztg. 59. 46—47. 12/1. 1935. Berlin.) PANGRITZ.

**Max Speter**, *Kürbiszuckerfabrikation vor 100 Jahren*. Als beste Sorte erwies sich der sogen. Seidenkürbis. Der mit einfachen Spindelpressen gewonnene Kürbissaft hatte eine D. von 8—10° Béaumé. 26,5 Zentner Kürbis lieferten 1 Zentner Zuckermehl. (Dtsch. Zuckerind. 59. 908. 1934.) TAEGENER.

**P. Lindner**, *Sawiq, das „feste Bier“ der alten Babylonier und Araber*. Besprechung der Rolle des Gärungsbakteriums *Thermobacterium mobile* dabei, das auch heute noch bei Herst. vergorener Getränke in den Tropen Bedeutung hat. Bericht über einen Gärvers. mit Malzmehl als Rekonstruktion der antiken Brotbereitung ohne Hefe. (Dtsch. Essigind. 38. 413—14. 1934. Berlin.) GROSZFELD.

**M. S. Fischbein**, *Der Tod von Vieille und der 50. Jahrestag seiner Erfindung des rauchlosen Pulvers*. Nachruf auf den am 15/1. 1934 verstorbenen französ. Chemiker P. M. E. VIEILLE u. Würdigung seiner Erfindung (1834—1886) des v o l l gelatinierten Pyroxylinpulvers. (Kriegschem. [russ.: Wojennaja Chimija] 1934. Nr. 3. 3—6.) BERS.

**A. Gansser**, *Prähistorisches Gerben*. An Hand der altpaläolith. Höhlenfunde im Churfürstengebiet, am Säntis u. an den Grauen Hörnern glaubt Vf., daß diese Paläolithiker die ersten Gerber gewesen sind, die mit Hilfe einer Art Sämischerbung (Hineinarbeiten von Gehirnschubstanz u. Knochenfett der Höhlenbären in die abgezogenen Felle der erlegten Höhlenbären) gegerbte Pelze hergestellt haben. Ferner glaubt Vf., daß schon Lehm, Sinterkalk u. Salpeter zur Fellkonservierung benutzt wurden. (Gerber 60. 90—92. 10/12. 1934.) MECKE.

**Lüppo-Cramer**, *Zur Geschichte der Infrarotphotographie*. R. W. WOOD berichtete 1910 (Oktoberheft des Photographical Journal) zum erstenmal über Ultrarotaufnahmen. (Photogr. Korresp. 71. 3—4. Jan. 1935. Jena, Inst. f. angew. Optik.) LESZYNSKI.

Walther Däbritz, Bochumer Verein für Bergbau und Gußstahlfabrikation in Bochum. 9 Jahrzehnte d. Geschichte im Rahmen d. Wirtschaft d. Ruhrbezirks. Düsseldorf: Verl. Stahl- Eisen 1934. (451 S.) 4°. M. 12.—.

[russ.] W. F. Gaidukewitsch, Antiko keramische Brennöfen nach den Ausgrabungen in Kertsch u. Fanagorija 1929—1931. Moskau-Leningrad: Gos. ssoz.-ekon. isd. 1934. (116 S.) Rbl. 2.20.

[russ.] Dmitri Iwanowitsch Mendelejew, Ausgewählte Werke. Teil III. Leningrad: Goschimtechisdat 1934. (467 S.) 9 Rbl.

[russ.] Dmitri Iwanowitsch Mendelejew, Die Grundlagen der Chemie. 12. Aufl. Teil I u. II. Moskau-Leningrad: Goschimtechisdat 1934. (Teil I, III, 620 S.; Teil II, III, 704 S.) 17 Rbl.

Alfred Seifert, Die Apothcker-Familie Linck in Leipzig und ihr Naturalien- und Kunstkabinett 1670—1840. Hrsg. von d. Ges. f. Geschichte d. Pharmazie. Mittenwald: Nemayer 1935. (76 S.) 4°. M. 4.—.

## A. Allgemeine und physikalische Chemie.

**G. Wakeham**, *Vorschlag einer Neuordnung des Gegenstandes der elementaren Chemie*. Vf. schlägt vor, die empir., beschreibende Chemie zuerst im Unterricht zu behandeln, u. die Theorie erst später zu bringen. (J. chem. Educat. 11. 609—10. Nov. 1934. Boulder, Col., Univ.) R. K. MÜLLER.

**A. T. Bawden**, *Der Konferenzplan für den Unterricht in allgemeiner Chemie*. Bericht über Erfahrungen mit einem Unterrichtsplan, bei dem jeder Student nach eigenem, seiner Vorbildg. u. seinen Absichten angepaßtem Plan vorgeht; der Unterrichtsplan wird empfohlen. (J. chem. Educat. 11. 618—20. Nov. 1934. Stockton, Cal.) R. K. MÜ.

**B. C. Hendricks**, **R. W. Tyler** und **F. P. Frutchey**, *Die Prüfung der Fähigkeit zur Anwendung chemischer Prinzipien*. An drei Fragen (Verschwinden des Magnetismus bei Aufslg. von Fe, Brennen von Leuchtgas mit u. ohne Luftzufuhr, katalyt. Rk. von  $CO + 2 H_2$  bei 350 u. 1500°) wird der didakt. Wert u. die notwendige Grundlage solcher



Fragen erörtert. (J. chem. Educat. 11. 611—13. Nov. 1934. Lincoln, Neb., u. Columbus, O., Univv.)

**A. S. Fedorow**, *Schematische Tabellen zur Darstellung des chemischen Gleichgewichts*. Für eine fiktive umkehrbare monomolekulare Rk.  $A \rightleftharpoons B$  wird die Konz. der Ausgangsstoffe mit je 100, die Geschwindigkeitskonstante  $k_1$  ( $\rightarrow$ ) mit 0,5,  $k_2$  ( $\leftarrow$ ) mit 0,3 angenommen. Auf dieser Grundlage sollen Tabellen der Konz. in bestimmten Zeiten errechnet u. ausgewertet werden, entsprechend wird dann mit Verwendung anderer Ausgangszahlen verfahren. (J. chem. Educat. 11. 617. Nov. 1934. Charkow, U. S. S. R., Chem.-technolog. Inst.)

R. K. MÜLLER.

**John Dunning, Philipp Pratt und O. E. Lowman**, *Wodurch wird die Fällung aus einer übersättigten Lösung ausgelöst?* Beispiel aus dem Anfängerunterricht: Unters. der Fällung von  $MgNH_4PO_4$  unter verschiedenen Bedingungen. (J. chem. Educat. 11. 624—26. Nov. 1934. Ames, Iowa State Coll.)

R. K. MÜLLER.

**Charles Rosenblum**, *Eine Einführung in die Verwendung der Radioelemente als Indicatoren*. Mit Ausgangslsgg., die Th B + Th C, Po, Ra E u. Ra F enthalten, werden Adsorptionsverss. an  $PbSO_4$  u. Glas u. Verss. zur Emanationsbest. ausgeführt, die für den Unterricht empfohlen werden. (J. chem. Educat. 11. 622—24. Nov. 1934. Minneapolis, Minn., Univ.)

R. K. MÜLLER.

**A. E. van Arkel**, *Neuere Erkenntnisse in der Chemie*. Vorlesung beim Antritt der anorgan.-chem. Professur an der Universität Leiden: theoret. u. prakt. Entw. der Chemie. (Nederl. Tijdschr. Natuurkunde 1. 273—87. 1934.)

R. K. MÜLLER.

**Maurice Delacere**, *Betrachtungen über die positivistische Chemie*. Vf. gibt im Rückblick auf seine älteren Arbeiten eine Darst. der Erwartungen, die an eine positivistische Auffassung der Chemie zu knüpfen sind; er befürwortet ein Zurückgehen auf die reinen Tatsachen ohne Zwischenschaltung von Hypothesen u. widerspricht einer weiteren Ausdehnung des „Theorismus“. (Bull. Acad. roy. Belgique, Cl. Sci. [5] 20. 659—73. 1934.)

R. K. MÜLLER.

**P. Mondain-Monval**, *Untersuchungen über die Allotropie und die Krystallisation glasig erstarrender Körper*. Mit einem Volumdilatometer wird die Wärmeausdehnung glasig erstarrender Stoffe, insbesondere von S u. Se, gemessen. Die Ausdehnungskurve des glasigen Se besteht aus 2 Geraden, die sich bei  $32^\circ$  schneiden; bei S findet sich die entsprechende charakterist. Transformationstemp. bei  $-29^\circ$ . Die Krystallisationsgeschwindigkeit der beiden glasigen Elemente u. ebenso die Umwandlungsgeschwindigkeit der entsprechenden metastabilen Krystallarten ist unterhalb der Transformationstemp. Null. Mit einer belasteten Stahlnadel, deren Einsinken beobachtet wird, wird die Erweichungstemp. für glasiges Se ( $35^\circ$ ), glasiges S ( $-21^\circ$ ), Glycerin ( $-80^\circ$ ), geschmolzene Borsäure ( $250^\circ$ ), Zucker ( $34^\circ$ ), Kolophonium ( $37^\circ$ ) u. Wachs ( $18^\circ$ ) bestimmt. (Ann. Chim. [11] 3. 5—72. Jan. 1935. Mülhausen, Chem. Phys. Lab. d. höh. Chem. Schule.)

BÜSSEM.

**B. E. Warren und C. F. Hill**, *Die Struktur von glasigem  $BeF_2$* . Das  $BeF_2$ -Glas wurde durch Erhitzen von  $BeF_2 \cdot 2NH_4F$  in einem Pt-Tiegel in  $CO_2$ -Atmosphäre bei  $900^\circ$  hergestellt u. mit streng monochromat. Cu K $\alpha$ -Strahlung untersucht. Die auf Grund der Annahme eines statist. ungeordneten Netzwerkes (vgl. C. 1934. I. 1160. II. 1889) berechnete Streukurve stimmt mit der beobachteten Kurve befriedigend überein.  $BeF_2$ ,  $SiO_2$  u.  $GeO_2$  (vgl. I. c.) haben im glasigen Zustand alle eine aus Tetraedern aufgebaute Struktur, sind also gewissermaßen isomorph. Das allgemeine Problem der Deutung von Beugungsaufnahmen glasiger Substanzen wird diskutiert. (Z. Kristallogr., Kristallgeometr., Kristallphysik, Kristallechem. [Abt. A d. Z. Kristallogr., Mineral., Petrogr.] 89. 481—86. Nov. 1934. Cambridge, Mass. Inst. of Technol., Eastman Lab. of Physics.)

SKALIKS.

**S. Konobejewski**, *Zur Theorie der unterkühlten festen Lösungen*. (Vgl. KONOBJEWSKI u. TARASSOWA, C. 1934. I. 336.) Vf. bespricht auf Grund der Unterkühlungstheorie die Stabilitätsbedingungen der festen Lsgg. Es werden dann einige Fragen des Ausscheidungsprozesses: Vorbereitungsstadium bei der Ausscheidung u. orientierte Ausscheidung diskutiert. (Z. physik. Chem. Abt. A. 171. 25—35. Nov. 1934. Moskau, Forschungsinst. f. Physik d. Univ.)

GAEDE.

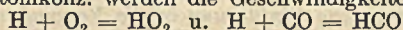
**A. A. Botschwar**, *Über den Mechanismus der eutektischen Krystallisation*. Die mkr. Beobachtung der eutekt. Krystallisation in Abhängigkeit von der Unterkühlung an dem System der beiden verschieden gefärbten durchsichtigen Stoffe Azobenzol (gelbrot) u. Piperonal (farblos) zeigt, daß bei Unterkühlungen von  $0$ — $6^\circ$  in der eutekt. Fl. zunächst die einzelnen Krystalle der beiden Stoffe entstehen. Im Augenblick des



Annäherns wird eine Beschleunigung des Fortschreitens des Azobenzolkristalls festgestellt, die um so ausgeprägter ist, je tiefer die Temp. ist. Das Eutektikum bildet ein grobkörniges Gefüge. Bei Unterkühlungen von 6—12° ebenfalls Bldg. der einzelnen Krystallarten. Beim Impfen mit beiden Krystallarten beginnt die vom Piperonal geführte eutekt. Krystallisation in Form einheitlicher Krystalle, die mit wachsender Unterkühlung in typ. Sphärolithe übergehen. (Z. anorg. allg. Chem. **220**. 334—36. 17/11. 1934. Moskau, Inst. für Nichteismetalle.)

ROMGE.

**L. Farkas und H. Sachsse**, *Über die Rekombination von Wasserstoffatomen und ihre Reaktion mit Sauerstoff und Kohlenoxyd*. Mit Hilfe der Rk.  $H + p\text{-H}_2 \rightleftharpoons o\text{-H}_2 + H$  wird die stationäre H-Atomkonz. in reinem  $H_2$  u. in Gemischen aus  $H_2$ ,  $N_2$ , Ar,  $O_2$  u. CO bei Zimmertemp. u.  $H_2$ -Drucken von 10—200 mm Hg bestimmt. Hierbei werden die H-Atome durch Stöße 2. Art mit photochem. angeregten Hg-Atomen erzeugt. Aus den gefundenen Atomkonz. werden die Geschwindigkeiten der Rkk.



berechnet. Ergebnisse: 1. Im reinen  $H_2$  wird die von STEINER (C. 1932. I. 1621) bestimmte Konstante der Dreierstoßrekombination der H-Atome bestätigt. In Ggw. von  $N_2$  u. Ar ergeben sich Konstanten von der gleichen Größenordnung. 2. Die Rk.  $H + O_2 = HO_2$  verläuft über Dreierstöße. Für das Verhältnis der Geschwindigkeitskonstanten  $k(H + O_2)/k(H + H)$  ergibt sich ca.  $1/500$ ; es ist also erheblich kleiner als man bisher auf Grund kinet. Daten angenommen hat. 3. Im Falle des CO läuft neben der Anlagerungsrk.  $CO + H \rightarrow HCO$  eine Zerfallsrk. des HCO einher. Wenn man bei der Anlagerung jeden 10. Dreierstoß als erfolgreich annimmt, dann erhält man für das Geschwindigkeitsverhältnis der Anlagerungs- zur Zerfalls-Rk. den Wert  $1/370$ . (Z. physik. Chem. Abt. B. **27**. 111—29. Aug. 1934.)

ZEISE.

**W. S. Wesselowski und K. W. Wassiliew**, *Zwillingsbildungen bei Graphitkrystallen*. Es werden beim Zawaljgraphit (Ukraine) u. beim Gußeisengraphit beobachtete Zwillingsbldg. beschrieben: regelmäßige Verwachsungen von Krystallen in der Basisebene mit einer Drehung von 30° um die c-Achse. (Z. Kristallogr., Kristallgeometr., Kristallphysik, Kristallchem. [Abt. A d. Z. Kristallogr., Mineral., Petrogr.] **89**. 494—96. Nov. 1934. Moskau, Inst. f. angew. Mineralogie.)

SKALIKS.

**M. N. Podaschewsky**, *Über die photoelektrische Methode zur Bestimmung der Elastizitätsgrenze des Steinsalzkrystalles*. Mit einer Anordnung, die gleichzeitige opt., röntgenograph. u. photoelektr. Prüfung eines auf Zug oder Biegung beanspruchten Steinsalzkrystalles erlaubt, wird die Elastizitätsgrenze bestimmt. Gemessen wird der innere Photostrom des röntgenisierten Krystalles, dessen ruckweises Abfallen bei Belastungssteigerung eine plast. Veränderung im Krystall anzeigt. Als Elastizitätsgrenze wird das Mittel aus der Belastung, bei welcher der Sprung des Photostroms eintrat u. der vorhergehenden, bei welcher noch kein Effekt zu merken war, genommen. Bei den untersuchten Krystallen von Bachmut (UdSSR) lagen die Elastizitätsgrenzen bei 2 g/qmm. (Z. Physik **91**. 97—104. 19/9. 1934. Odessa, Phys. Inst. d. Univ.) BÜSS.

[russ.] **Alexei Jefimowitsch Beresow**, *Praktikum der allgemeinen Chemie*. Leningrad: Isd. WETA. 1934. 176 S.) Rbl. 4.50.

[russ.] **Aron Iljitsch Korenblit**, *Deutsch-russisches technisches Wörterbuch*. 5. Aufl. Teil II. Flügelwendevorrichtung-Pras. Leningrad: Goschimtechisdat 1934. (III, S. 801—1600.) 7 Rbl.

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

**Kálmán Széll**, *Über die Statistik der zweiatomigen Gase*. Inhaltlich ident. mit der C. 1933. II. 2954 ref. Arbeit. (Math. nat. Anz. ung. Akad. Wiss. **50**. 331—47. 1934. [Orig.: ung.; Ausz.: dtsh.])

SAILER.

**Kálmán Széll**, *Über die Statistik der mehratomigen Gase*. Inhaltlich ident. mit der C. 1934 I. 817 ref. Arbeit. (Math. nat. Anz. ung. Akad. Wiss. **50**. 241—49. 1934. [Orig.: ung.; Ausz.: dtsh.])

SAILER.

**H. A. Bethe**, *Der Einfluß der Abschirmung auf die Paarerzeugung und die Bremsung von Elektronen*. Vf. untersucht den Einfluß der Abschirmung des Atomfeldes auf den Prozeß der Aussendung von Strahlung durch schnelle Elektronen (Energie groß gegen  $mc^2$ ) u. auf den dazu inversen Prozeß der Erzeugung eines Paares von positivem u. negativem Elektron durch harte  $\gamma$ -Strahlung: Der Gesamtwirkungsquerschnitt steigt mit wachsender Energie des Primärteilchens an u. strebt für äußerst hohe Energien einem Grenzwert zu. (Proc. Cambridge philos. Soc. **30**. 524—39. 30/10. 1934. Manchester, Victoria Univ.)

HENNEBERG.



**W. E. Stephens**, *Elastische Streuung schneller Elektronen in Quecksilber und Übereinstimmung mit Mott's Theorie*. Vf. hat die Elektronenstreuung an Hg-Dampf bis zu großen Streuwinkeln untersucht u. ein Streumaximum bei  $112^\circ$  für 2000 V Elektronenenergie gefunden. Im Gegensatz zur Streuung bei kleineren Winkeln besteht hier keine Übereinstimmung mit der Theorie von MOTT, die monotonen Abfall der Streukurve nach größeren Streuwinkeln verlangt. Dies Resultat stimmt überein mit den von MORSE vorausgesagten Gültigkeitsgrenzen der MOTT'schen Theorie. (Physic. Rev. [2] 46. 935. 15/11. 1934. St. Louis, Washington Univ.) KOLLATH.

**F. Kirchner**, *Die Bedeutung der Elektroneninterferenzen für die Strukturforschung*. Vortrag über die Probleme, für deren Lsg. die Kathodenstrahlen besonders geeignet sind, u. über die in diesem Zusammenhang erzielten Ergebnisse. Es werden nur die auf die Struktur fester Körper bezüglichen Resultate behandelt. (Ergebn. techn. Röntgenkunde 4. 163—79. 1934. Leipzig.) SKALIKS.

**J. A. Darbyshire** und **E. R. Cooper**, *Elektronenbeugung an Oxydschichten auf geschmolzenen Metallen*. Elektronenbeugungsaufnahmen von Oxydfolien der Metalle Cd, Bi, Mg, Al (von den geschmolzenen Metallen abgenommen) entsprechen im allgemeinen gut denjenigen, die man nach ihrer aus Röntgenstrahluntersuchungen bekannten Struktur erwartet. Nur gegen die theoret. zu erwartenden Intensitäten bestehen gewisse Abweichungen, ferner wird für diese Oxyde mit Ausnahme des MgO ein Extraring bei hoher Ordnung beobachtet. Das Al-Oxyd ergibt sich als  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Bi-Oxyd zeigt nicht die von GOLDSCHMIDT angenommene Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Struktur, sondern ist ein raumzentriertes tetragonales Gitter mit dem Achsenverhältnis 1,04. (Trans. Faraday Soc. 30. 1038—48. Nov. 1934. Manchester, Univ., Phys. Lab.) KOLLATH.

**Ferdinand Trendelenburg** und **Otto Wieland**, *Elektronenbeugungsuntersuchungen an Aluminiumsilicaten und anderen Stoffen vom Schichtengittertyp*. (Vgl. C. 1934. I. 3307.) In Weiterführung der C. 1934. I. 2249 referierten Unters. an Graphit wurden vergleichende Röntgen- u. Elektronenbeugungsaufnahmen an Krystallpulvern mit Schichtgitter (Kaolin, Pholerit, Pyrophyllit, Agalmatolith, Talk, Mg(OH)<sub>2</sub>, u. PbJ<sub>2</sub>) durchgeführt. Ähnlich wie beim Graphit ergaben sich prinzipielle Unterschiede in der relativen Intensitätsverteilung der Linien verschiedener Indizierung bei Röntgenaufnahmen u. bei Elektronenaufnahmen. Die Unterschiede rühren von der verschiedenen Beschaffenheit der Oberflächen in den verschiedenen kristallograph. Orientierungen her. Die den Richtungen ausgezeichneter Spaltbarkeit parallel liegenden Oberflächen sind elektronenopt. glatt, intensitätsstarke u. scharfe Rauggitterinterferenzen kommen an derartigen Oberflächen mit Elektronenstrahlung nicht zustande. — Es wurden ferner der weniger gut spaltbare Calcit u. Krystallpulver von Quarz untersucht, der keine Richtungen bevorzugter Spaltbarkeit besitzt. In diesen Fällen wurden keine prinzipiellen Unterschiede in der Intensitätsverteilung der beiden Strahlenarten gefunden; die Oberflächen dieser Stoffe sind durchweg elektronenopt. rau. (Wiss. Veröff. Siemens-Konz. 13. Nr. 3. 31—41. 16/7. 1934.) SKALIKS.

**Ferdinand Trendelenburg**, *Elektronen- und Röntgeninterferenzen an Graphiten und anderen Stoffen vom Schichtengittertyp*. Zusammenfassender Vortrag über die C. 1934. I. 2249 u. vorst. referierten Unters. (Ergebn. techn. Röntgenkunde 4. 80—93. 1934. Berlin-Siemensstadt.) SKALIKS.

**Gerhard Kirsch**, *Positive Elektronen*. Allgemeine Darst. der Entdeckung der negativen u. positiven Elektronen. Nach kurzen theoret. Betrachtungen über die Bldg. der Positronen wird auf die Entdeckung der künstlichen Radioaktivität eingegangen. (Chemiker-Ztg. 58. 909—11. 10/11. 1934. Wien, II. Physikal. Inst. d. Univ.) G. SCHMIDT.

**G. Wentzel**, *Zur Frage der Stabilität des Protons und des Neutrons*. Nach der bekannten Theorie von FERMI soll ein radioakt.  $\beta$ -Zerfall darin bestehen, daß ein im Kern befindliches Neutron sich unter Emission eines Elektrons u. eines Neutrinos in ein Proton umwandelt. Neben dieser Rk. ist auch noch folgende Umwandlung möglich: Umwandlung eines Protons in ein Neutron unter Emission eines Positrons u. eines Neutrinos. Vf. zieht den Zerfall eines H-Atoms in ein Neutron unter Emission eines Neutrinos u. eines Lichtquants zur Gewinnung eines neuen Stabilitätskriteriums bzw. einer neuen Ungleichung für die Ruhmassen heran. Aus den Betrachtungen folgt, daß das Neutron schwerer als das H-Atom sein muß, oder doch mindestens gleich schwer. Hieraus folgt aber andererseits, daß das Neutron gegenüber dem ersten Prozeß instabil ist, es sei denn, daß es gerade die H-Masse besäße. (Naturwiss. 23. 35—36. 11/1. 1935. Zürich.) G. SCHMIDT.



**Lise Meitner**, *Über die Umwandlung der Elemente durch Neutronen*. SZILARD u. CHALMERS (C. 1935. I. 853) haben gezeigt, daß die  $\gamma$ -Strahlen von Ra Neutronen aus Be auslösen, die ihrerseits in J die von FERMI beobachtete künstliche Radioaktivität erzeugen. Vf. wiederholt diese Verss. u. stellt fest, daß die durch Ra- $\gamma$ -Strahlen ausgelösten Neutronen zwar J, Ag u. Au, aber nicht Na, Al u. Si zu zertrümmern vermögen. Hierfür wird folgende Erklärung abgegeben: Die von den  $\gamma$ -Strahlen in Be ausgelösten Neutronen besitzen erheblich kleinere Energien als die von  $\alpha$ -Strahlen in Be erzeugten Neutronen. Daher sind sie geeignet, solche Prozesse hervorzurufen, bei denen nach FERMI höhere Isotope im Zweierstoß entstehen, also gerade Prozesse, wie sie bei Ag, J, Au eintreten sollen. Die Prozesse bei Na, Al u. Si verlangen dagegen größere Neutronenenergien, weil sie an die Abspaltung eines  $\alpha$ -Teilchens oder H-Teilchens gebunden sind, die eine merkbare Energie besitzen müssen, um mit endlicher Wahrscheinlichkeit den Kern verlassen zu können. (Naturwiss. 22. 759. 9/11. 1934. Berlin-Dahlem, Kaiser Wilh.-Inst. für Chemie.) G. SCHMIDT.

**Otto Hahn und Lise Meitner**, *Über die künstliche Umwandlung des Urans durch Neutronen*. Die Verss. über die Beschießung des U mit Neutronen lassen vermuten, daß bei der Bestrahlung des U radioakt. Elemente mit höherer Kernladungszahl als 92 entstehen. Vf. haben eine eingehende Unters. dieser U-Prozesse in Angriff genommen u. sich hierbei auch auf die beiden Substanzen von 13 Min. u. 90 Min. beschränkt. Zur Verfügung standen maximal 250 mg RaEm + Be u. GEIGER-MÜLLER-Zählrohre aus 100–150  $m\mu$  starkem Al. Vf. konnten an von UX befreitem U sowohl den 40 Sekundenkörper, als auch die beiden längeren ohne Schwierigkeit nachweisen. Zur Prüfung, ob der am leichtesten untersuchbare 13 Minutenkörper ein höheres oder ein tieferes Element als 92 ist, erschien eine Fällung des bestrahlten U mit NaOH geeignet. Für Elemente mit höherer Ordnungszahl als 92 konnte hierbei erwartet werden, sie ganz oder teilweise im Filtrat zu behalten. Dagegen werden durch NaOH die Elemente 90, 91 u. 92 quantitativ gefällt. Die bisherigen Verss. scheinen dafür zu sprechen, daß der 13 Minutenkörper ein Element 93 und der 90 Minutenkörper ein Element 94 sein könnte, d. h. daß die beiden Körper also nicht isotop sind. Damit wäre eine Entstehung des längerlebigen Körpers aus dem 13 Minutenkörper wahrscheinlich. (Naturwiss. 23. 37–38. 11/1. 1935. Berlin-Dahlem, Kaiser Wilh.-Inst. für Chemie.) G. SCHMIDT.

**L. R. Hafstad, M. A. Tuve und C. F. Brown**, *Die Gammastrahlenemission aus verschiedenen Schichten bei Beschießung durch Deuteriumionen*. Der Nachweis der Neutronenemission aus verschiedenen Schichten führte Vf. zur Entdeckung einer starken  $\gamma$ -Strahlenemission aus Be, C u. CaF<sub>2</sub> bei Beschießung durch Deutonen. Eine bedeutend geringere  $\gamma$ -Emission trat bei SiO<sub>2</sub> u. Al auf. Bei Ag trat kein Effekt auf. Mit einem Deutonenstrom von  $0,1 \cdot 10^{-6}$  Amp. zeigten WILSON-Beobachtungen, daß die  $\gamma$ -Strahlen aus Be u. C mehr Bahnen als  $\frac{1}{10}$  mg Ra hervorriefen. Die Anzahl der Bahnen wurde nicht wesentlich herabgesetzt bei Einschaltung von 8 mm Pb-Filtern zwischen Schichten u. Nebelkammer. (Bull. Amer. phys. Soc. 9. Nr. 2. 13. 1934. Carnegie Institution of Washington.) G. SCHMIDT.

**L. R. Hafstad und M. A. Tuve**, *Einige Beobachtungen über die induzierte Radioaktivität, die der Beschießung von Schichten durch Deuteriumionen folgt*. Im Anschluß an die CURIE-JOLIOTSchen Verss. über die aufgeschobene Emission von Positronen u.  $\gamma$ -Strahlen nach der  $\alpha$ -Teilchenbeschießung einiger Schichten wurden von den Vf. ähnliche Verss. mit Deutonenbeschießung unternommen. Die Effekte an einer Reihe von Schichten wurden durch GEIGER u. GEIGER-MÜLLER-Zähler nachgewiesen. Die Gleichartigkeit der Ergebnisse bei Verwendung von Schichten verschiedenen Materials zeigt an, daß entweder ein besonderer Prozeß oder eine Verunreinigung für die beobachteten Effekte verantwortlich ist. Es wird angenommen, daß solch eine Verunreinigung durch H<sub>2</sub> gebildet wird. Eine aufgeschobene Emission von Protonen,  $\alpha$ -Teilchen oder Neutronen aus einer der 6 Schichten: Be, C, SiO<sub>2</sub>, CaF<sub>2</sub>, Al u. Ag wurde niemals beobachtet. Die Halbwertszeiten der induzierten Radioaktivität aus den beobachteten Schichten waren untereinander vergleichbar. (Bull. Amer. phys. Soc. 9. Nr. 2. 36. 1934. Carnegie Institution of Washington.) G. SCHMIDT.

**John A. Wheeler**, *Wechselwirkung zwischen Alphateilchen*. Aus den Messungen über die anomale Streuung von  $\alpha$ -Teilchen durch He ist ein Kraftgesetz zwischen  $\alpha$ -Teilchen abgeleitet worden, das bei kleinen Entfernungen stark anziehend ist. Die neuen Streuverss. stimmen nicht mit der ursprünglich von TAYLOR angegebenen Erklärung überein. Vf. zeigt, daß es nicht ausreicht, nur die Wellenfunktion des Winkelmomentes Null zu betrachten. Es wird eine Methode entwickelt, durch die die Winkel-



verteilung der gestreuten Teilchen zwischen den Winkelmomenten 0 u. 2 bestimmt wird. (Bull. Amer. physic. Soc. 9. Nr. 2. 13. 1934. New York, Univ.) G. SCHMIDT.

**Thomas H. Johnson**, *Welcher Teil der primären Höhenstrahlung ist positiv?* Die Analyse der asymm. Messungen liefert einen Ausdruck für die Intensität, die durch positive primäre Strahlen hervorgerufen worden ist. Am Meeresspiegel rühren gemäß dieser Berechnung 37% der vertikalen Strahlen u. 13% der Strahlen aus allen Zenithwinkeln von positiven primären Strahlen her. In etwa 4000 m Höhe sind die Prozentsätze 58 bzw. 33. Der Absorptionskoeff. der Intensität, die von positiven Primärstrahlen herrührt, stimmt mit der Veränderung der Asymmetrie, mit dem Zenithwinkel u. der Höhe sowie mit der Änderung des Breiteneffektes mit der Höhe überein. (Bull. Amer. physic. Soc. 9. Nr. 2. 26. 1934. Bartol Research Foundation of the Franklin Institute.) G. SCHMIDT.

**R. A. Millikan und Victor Neher**, *Der Breiteneffekt bei Höhenstrahlungsintensitäten am Meeresspiegel und in sehr großen Höhen.* Die Prüfung der Intensitäten der Höhenstrahlungen an verschiedenen Punkten der Erde mit selbstregistrierenden Elektroskopen ergab eine Abnahme der Intensität in der Nähe des Äquators. Die Messungen in großen Höhen wurden auf die Stratosphäre erstreckt u. lieferten einen wichtigen Beitrag zur Theorie der Höhenstrahlen. (Bull. Amer. physic. Soc. 9. Nr. 2. 25. 1934. California Institute of Technology.) G. SCHMIDT.

**W. F. G. Swann und W. E. Ramsey**, *Ionisations-sprünge, die von Höhenstrahlungen herrühren.* (Vgl. C. 1934. I. 2397.) Die von den Vff. bereits früher zur Unters. der Ionisation durch sekundäre Höhenstrahlungen benutzte Apparatur wird mit einigen Abänderungen zur Best. großer Ionengruppen mit relativ seltenem Auftreten verwendet. Durch Veränderung der Al-Paraffin u. Cu-Schichten über der Meßkammer wird eine Erhöhung der Anzahl der Ionensprünge erreicht. Ein Sprung in der Größenordnung von  $10^5$ -Ionen wurde im Durchschnitt alle 4,6 Stdn. beobachtet. Dieser Sprung entspricht der Wrkg. 80  $\beta$ -Teilchen beim Durchqueren einer Wegstrecke von 4 cm im Gefäß. Anschließend wurde die Verteilungsfunktion für diese großen Sprünge mit u. ohne Material über der Ionisationskammer untersucht. (Bull. Amer. physic. Soc. 9. Nr. 2. 25. 1934. Bartol Research Foundation.) G. SCHMIDT.

**E. C. Stevenson und Thomas H. Johnson**, *Barometereffekt der Showererzeugung und der vertikalen Höhenstrahlen.* Durch Konzidenzzählungen dreier GEIGER-MÜLLER-Zähler in Dreieckschaltung wurden die Shower-Intensitäten als eine Funktion des Barometerdruckes untersucht. Geringe u. große Trennungen der Zähler ergaben innerhalb der Fehlergrenzen den gleichen Koeff. von  $0,54 \pm 0,027\%$  pro mm Hg. Der effektive Absorptionskoeff. pro m W. für Shower erzeugende Strahlen ergab sich zu 0,41 für die vertikalen Strahlen zu 0,31. (Bull. Amer. physic. Soc. 9. Nr. 2. 26. 1934. Bartol Research Foundation of the Franklin Inst.) G. SCHMIDT.

**A. H. Compton, E. O. Wollan, R. D. Bennett und A. W. Simon**, *Ein registrierender Höhenstrahlungsmesser großer Präzision.* (Vgl. C. 1934. I. 503.) Vff. beschreiben einen Höhenstrahlungsmesser, der im wesentlichen aus einer kugelförmigen Ionisationskammer (21 l) besteht, die mit reinem Ar bei 50 at Druck gefüllt ist. Die mittlere Höhenstrahlungsionisation wird durch Kompensation mittels  $\beta$ -Strahlen aus metall. U bestimmt. Der Ionisationsstrom wird mit einem LINDEMANN-Elektrometer gemessen. Die Empfindlichkeit der Apparatur ist ausreichend, um die STEINKE-Stöße aufzuzeichnen. Der Einfluß örtlicher Strahlung auf die Messungen wird ausgeschaltet. (Bull. Amer. physic. Soc. 9. Nr. 2. 25. 1934. Chicago, Univ., Massachusetts, Inst. of Technology.) G. SCHMIDT.

**Béla v. Sz. Nagy**, *Ein Verfahren zur Gewinnung von Atomformfaktoren.* Die von LENZ u. JENSEN (vgl. C. 1932. II. 3517) auf Grund eines wellenmechan. statist. Atommodells angegebene Beziehung für die radiale mittlere Ladungsdichte der Elektronen in ruhenden Atomen wird zur Gewinnung der röntgenograph. wichtigen Atomformfaktoren (F-Kurven) integriert. Für Fe, Rb, Sr, Br, Se, Mo, Ag, Sb, Te, J, X, Cs, Ba, W, Au sind die Integrale zahlenmäßig ausgewertet. (Z. Physik 91. 105—110. 19/9. 1934. Szeged.) BÜSSEM.

**Lyman G. Parratt**, *Natürliche Röntgenlinienbreiten: Korrektur für die endliche Auflösungskraft.* Durch Verwendung geätzter Quarzkrystalle wird die Auflösungskraft des Röntgen-Doppelspektrometers um einen Faktor 2—4 erhöht. Damit werden die Formen der  $K_{\alpha}$ -Linien von Mo, Cu u. Ti in antiparallelen Lagen beobachtet. Es zeigt sich, daß die Korrektur für die endliche Auflösungskraft der Krystalle prakt.



zu vernachlässigen ist. Ähnlich wird die Linie  $L_{\alpha}$  von Au behandelt. (Physic. Rev. [3] 46. 749—54. 1/11. 1934. Cornell-Univ.) ZEISE.

**H. Broili, R. Glocker** und **H. Kiessig**, *Ultraweiche Röntgenlinien und Gitterbindungskräfte*. Die  $K\alpha$ -Linie von *Diamant* u. *Graphit* hat nach den Unters. von GLOCKER u. RENNINGER (vgl. C. 1933. I. 2913) eine deutlich verschiedene Form, deren Feinstruktur durch Aufnahmen in höherer Ordnung auf besonders feinkörnigen Platten ermittelt werden konnte. Beide Linien haben 4 Komponenten, die Lage der schwächeren Komponente gegenüber dem Maximum ist aber bei Graphit ganz anders als bei Diamant; im 1. Fall liegt die Feinstruktur auf der kurzwelligen, im 2. Fall auf der langwelligen Seite. Der Unterschied ist auf die Gitterbindungskräfte zurückzuführen: bei Diamant 4 typ. homöopolare Bindungen, bei Graphit 3 homöopolare Bindungen u. eine 4. sehr lose Bindung, die etwa einer metall. Bindung entspricht. Der Gittertypus von *Carborund* ist dem des Diamanten sehr ähnlich, daher hat die *C*-Linie des Carborund dieselbe Form wie die des Diamanten. — Eine wesentlich verschiedene Gestalt hat die *C*-Linie beim *Be-Carbid*, das heteropolare Bindungscharakter besitzt. — Die bisher vorliegenden Ergebnisse über die Feinstruktur der *Be K\alpha*-Linie zeigen, daß die Linie asymm. ist. Dieser Befund spricht für eine nach Art des Elektronengases völlig freie Beweglichkeit der Leitungselektronen. (Ergebn. techn. Röntgenkunde 4. 94—99. 1934. Stuttgart.) SKALIKS.

\*) **G. Bruni** und **A. Ferrari**, *Isomorphie von Verbindungen der Elemente mit verschiedener Valenz*. Der Übergang des Gitters von LiCl zu dem von MgCl<sub>2</sub> wird diskutiert, wobei auf frühere Arbeiten der Vff. (C. 1926. I. 1924. II. 2143) eingegangen wird. — Die Struktur der zweiwertigen Chloride vom MgCl<sub>2</sub>-Typus kann von derjenigen der einwertigen (LiCl) abgeleitet werden, wenn man die Anordnung der Cl-Anionen beibehält, hingegen die Hälfte der von einwertigen Kationen besetzten Plätze frei läßt. Bleiben  $\frac{2}{3}$  der Kationenplätze leer, so erhält man das Gitter eines dreiwertigen Chlorids. — Die zu demselben Typus gehörende Isomorphie zwischen komplexen Nitriten mit verschiedenen Kationenzahlen kann in entsprechender Weise gedeutet werden. Diese „Isomorphie mit partieller Gitterbesetzung“ ist durch die Tatsache zu erklären, daß der Gitterbau im wesentlichen durch die Anionen bestimmt wird. (Z. Kristallogr., Kristallgeometr., Kristallphysik, Kristallchem. [Abt. A d. Z. Kristallogr., Mineral., Petrogr.] 89. 499—504. Nov. 1934. Mailand.) SKALIKS.

**J. Veldkamp** und **H. Roelfzema**, *Rotation von Molekülen und Molekülgruppen in Kristallgittern*. An Beispielen aus der Literatur wird gezeigt, daß beim Übergang von Oscillation zu Rotation von Moll. u. Mol.-Gruppen Maxima des kub. Ausdehnungskoeff. u. der spezif. Wärme auftreten. (Nederl. Tijdschr. Natuurkunde 1. 288—91. 1934. Groningen, Reichsuniv., Naturw. Lab.) R. K. MÜLLER.

**W. A. Wood**, *Die latente Energie der Gitterstörungen von kaltbearbeitetem Kupfer*. Mit einer DEBYE-SCHERRER-Rückstrahlkammer wird die asymm. Linienverbreiterung der (420)-Linie von kaltbearbeitetem Cu gemessen. Die mittlere Linienverschiebung entspricht einer Gitteraufweitung  $\delta d/d = 2,8 \cdot 10^{-4}$  ( $d$  = Gitterkonstante); sie ist einer Temp.-Erhöhung von 17° äquivalent. Mit der spezif. Wärme von 0,09 cal/g errechnet sich daraus unter Berücksichtigung der kleinen, noch wesentlich stärker gedehnten Anteile eine latente Energie von 1,7 cal/g, was mit direkten Messungen der Größenordnung nach übereinstimmt. Die asymm. Linienverbreiterung kann als Kriterium einer Gitterstörung benutzt werden, im Gegensatz zur symm. Verbreiterung bei Korngößen unter  $10^{-5}$  cm. (Philos. Mag. J. Sci. [7] 18. 495—505. Sept. 1934. Teddington, Middlesex, Phys. Dept. Nat. Phys. Lab.) BÜSSEM.

**Harry B. Weiser** und **W. O. Milligan**, *Röntgenstudien von wasserhaltigen Oxyden*. IV. *Titandioxyd*. (III. vgl. C. 1933. I. 3048.) Wasserhaltiges TiO<sub>2</sub>, frisch gefällt oder durch Oxydation von Ti<sub>2</sub>O<sub>3</sub>·x H<sub>2</sub>O an der Luft hergestellt, gibt keine DEBYE-SCHERRER-Linien. Auch die Entwässerungsisobaren zeigen keine Anzeichen definierter Hydrate. Unter W. tritt bei Zimmertemp. in 14 Tagen keine merkliche Änderung ein. Nach 30 Tagen bei Zimmertemp. oder 6 Stdn. bei 100° bilden sich kleine Krystalle von Anatas. Ebenso entsteht Anatas durch Erhitzen des k. gefällten Materials auf 184° oder durch Fällen bei 100°. Durch Hydrolyse beim Kp. von TiCl<sub>4</sub>- u. Ti(NO<sub>3</sub>)<sub>4</sub>-Lsgg. entsteht Rutil, während eine Ti(SO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>-Lsg. unter ähnlichen Bedingungen Anatas liefert. Erhitzung des k. gefällten Prod. auf 1000° wandelt dieses in Rutil um.

\*) Krystalstruktur von Mineralien vgl. S. 1520; von organ. Verbb. vgl. S. 1522.



(J. physic. Chem. **38**. 513—19. 1934. Houston, Texas, Dept. of Chem., The Rice Inst.)

**H. Braekken** und **W. Scholten**, *Die Krystallstruktur des Quecksilberchlorids HgCl<sub>2</sub>*. In Ergänzung der C. **1928**. II. 2219 referierten Arbeit wurde die Struktur mit Hilfe von Drehaufnahmen genauer bestimmt. Rhomb. Elementarkörper mit 4 Moll. Inhalt:  $a = 5,963 \pm 0,005$ ,  $b = 12,735 \pm 0,005$ ,  $c = 4,325 \pm 0,005$  Å. Raumgruppe  $Pmn\bar{2}$  ( $V_7^{16}$ ). Atomlagen  $0\ u\ v$ ,  $1/2\ 1/2 - u\ \bar{v}$ ,  $0\ u + 1/2\ 1/2 - v$ ,  $1/2\ \bar{u}\ v + 1/2$ . Parameter für Hg:  $u = 0,376 \pm 0,003$ ,  $v = 0,053 \pm 0,008$ ; Cl<sub>1</sub>:  $u_1 = 0,517 \pm 0,008$ ,  $v_1 = 0,375 \pm 0,03$ ; Cl<sub>2</sub>:  $u_2 = 0,742 \pm 0,008$ ,  $v_2 = 0,778 \pm 0,03$ . Die Struktur entspricht einem Molekülgitter mit geradlinigen Moll. ClHgCl. Die Anordnung in (100)-Ebenen ist der des HgBr<sub>2</sub> sehr ähnlich, aber die Aufeinanderfolge dieser Ebenen ist verschieden; HgCl<sub>2</sub> bildet kein Schichtengitter, in Übereinstimmung mit der geringeren Polarisierbarkeit des Cl. (Z. Kristallogr., Kristallgeometr., Kristallphysik, Kristallchem. [Abt. A d. Z. Kristallogr., Mineral., Petrogr.] **89**. 448—55. Nov. 1934. Trondheim [Norwegen], Physikal. Inst. d. Techn. Hochsch.; Amsterdam, Lab. f. Krystallographie d. Univ.) SKAL.

**Gustav E. R. Schulze**, *Krystallform und Raumgitter von ZrF<sub>4</sub> und HfF<sub>4</sub>*. Goniometr. Messungen, Pulver-, Drehkrystall- u. WEISZENBERG-Aufnahmen ergaben für beide Verb. dieselbe Struktur in der Raumgruppe  $C_{2v}^8$ . Die innenzentrierte Elementarzelle enthält 12 Moll. Gitterkonstanten für ZrF<sub>4</sub> (bzw. HfF<sub>4</sub>):  $a = 9,46$  (9,45),  $b = 9,87$  (9,84),  $c = 7,64$  (7,62) Å;  $\beta = 94^\circ 30'$  ( $94^\circ 29'$ ).  $D = 4,66$  (7,13). — Beide Verb. sind opt. negativ. Mittlerer Brechungsindex 1,59 (1,56); Doppelbrechung 0,03—0,04. Ein piezoelektr. Effekt war nicht nachzuweisen. (Z. Kristallogr., Kristallgeometr., Kristallphysik, Kristallchem. [Abt. A d. Z. Kristallogr., Mineral., Petrogr.] **89**. 477—80. Nov. 1934. Göttingen, Mineralog. Inst.) SKALKS.

**József Hittich**, *Beiträge zur Theorie des Wienschen Verschiebungsgesetzes*. (Math. nat. Anz. Akad. Wiss. **50**. 350—63. 1934. [Orig.: ung.; Ausz.: dtsh.]) SALLER.

**Yngve Öhman**, *Spektrographische Untersuchungen im Rot*. Vf. nimmt die Spektren des Begleiters  $M\ 32$  des Andromeda-Nebels, ferner einiger Sterne (Riesen u. Zwerge) der Helligkeitsklassen  $H$  u.  $K$  u. einiger typ. Riesen u. Zwerge der Klasse  $M$  im Rot u. teilweise auch im Orange auf. Verbotene Ca<sup>+</sup>-Linien lassen sich nicht mit Sicherheit nachweisen, dagegen CaH- u. MgH-Banden. Wegen der Einzelheiten muß auf die Arbeit verwiesen werden. (Astrophysic. J. **80**. 171—80. Okt. 1934. Mount Wilson-Observat. u. Harvard College-Observat.) ZEISE.

**J. H. van Vleck**, *Magnetische Dipolstrahlung und die atmosphärischen Absorptionsbanden von Sauerstoff*. Es wird gezeigt, daß sich die atmosphär. O<sub>2</sub>-Banden besser als magnet. Dipolstrahlung denn als gewöhnliche Dipol- oder Quadrupolstrahlung deuten lassen. Dann kann der obere Zustand von Typus  $^1\Sigma_g^+$  sein, wie es der Theorie entspricht, u. außerdem kann man dann noch die Intensitätsformeln von SCHLAPP (C. **1932**. II. 1592) anwenden, die mit dem Experiment im Einklang sind. Jene Deutung wird auch durch die absol. Intensitätsabschätzungen von CHILDS u. MECKE (C. **1931**. II. 533) gestützt. — Die Arbeit enthält ferner einige allgemeine Bemerkungen über die Rolle der magnet. Dipolstrahlung in Molekülspektren. So können gewisse Satellitbanden im Spektrum von OH, die den gewöhnlichen Auswahlregeln widersprechen, auf jene Strahlungsart zurückgeführt werden. Für die O<sub>2</sub>-Bande  $^3\Sigma^- - ^1\Delta$  bei ca. 12600 Å, die ebenfalls als magnet. Dipolstrahlung aufzufassen ist, werden Intensitätsformeln angegeben. (Astrophysic. J. **80**. 161—70. Okt. 1934. Univ. of Wisconsin, Dep. of Physics.) ZEISE.

**A. Elliot** und **W. H. B. Cameron**, *Intensitätsmessungen in den ersten positiven Stickstoffbanden*. Ausführliche Arbeit zu der C. **1934**. II. 1095 ref. Mitt. Die Messungen zeigen, daß in den untersuchten Fällen die Übergangswahrscheinlichkeit zwischen 2 Schwingungszuständen unabhängig von den Anregungsbedingungen ist. (Proc. physic. Soc. **46**. 801—04. 1/11. 1934. Sheffield, Univ., Phys. Dep.) ZEISE.

**Louis Henry**, *Absorptionsspektrum von Stickoxydul und Spaltungsenergie von Stickstoff*. Vf. hat das Absorptionsspektrum des N<sub>2</sub>O (Gas) bei verschiedenen Drucken u. Temp. gemessen u. für die auf  $T = 0^\circ$  absol. extrapolierte Absorptionsgrenze  $2140 \pm 130$  Å gefunden, entsprechend einer Spaltungsenergie  $D(N_2O) = 132 \pm 8$  kcal. Ferner hat Vf. bei der photochem. Zers. von N<sub>2</sub>O durch das Licht eines kräftigen Cd-Funkens (durch CH<sub>3</sub>COOH gefiltert) auf Grund des Absorptionsspektrums steigende Mengen NO festgestellt u. dies durch folgenden Vorgang gedeutet: N<sub>2</sub>O ( $^1\Sigma$ ) = NO ( $^2\Pi$ ) + N ( $^2D$ ) — 132 kcal. Hieraus ergibt sich mit Hilfe einiger thermochem. Gleichungen als Spaltungsenergie des n. N<sub>2</sub>-Mol. ( $^1\Sigma$ ) in 2-n. N-Atome ( $^4S$ ) ein Wert von  $158 \pm 8$  kcal/Mol =  $6,9 \pm 0,2$  eV, der dem sicheren Werte 7,34 eV von HERZ-



BERG u. SPONER (C. 1934. II. 2166) ziemlich nahe kommt. (Nature, London 134. 498—99. 29/9. 1934. Brüssel, Fondation medicale Reine Elisabeth.) ZEISE.

Béla Pogány, *Die Zeemanaufspaltungen der ultraroten Krypton I-Linien*. Inhaltlich ident. mit der C. 1934. I. 824 ref. Arbeit. (Math. nat. Anz. ung. Akad. Wiss. 51. 1—18. 1934. Budapest. Techn. Hochsch. [Orig.: ung.]) SAILER.

F. C. Connelly, *Das Bandenspektrum von Arsenoxyd (AsO)*. 2 Bandensysteme des AsO zwischen 3450 u. 2950 Å (System A) bzw. zwischen 2800 u. 2350 Å (System B) werden mit mäßiger Dispersion in Emission u. (System B) in Selbstabsorption im Kohlebogen aufgenommen. Das System A ist nach Rot, das System B nach Violett abschattiert. Die Zugehörigkeit dieser Spektren zum Mol. AsO wird aus den Versuchsbedingungen erschlossen. In beiden Fällen handelt es sich um Dublettsysteme (jede Teilbande besitzt einen doppelten Kopf). Die Systeme entstehen durch Übergänge aus 2 Anregungszuständen vom Typus  $^2\Sigma$  nach einem  $^2\Pi$ -Grundzustand, dessen Komponenten eine Aufspaltung von  $1026\text{ cm}^{-1}$  besitzen. Eine Schwingungsanalyse der Q-Köpfe ergibt für die kurzwelligen Komponenten (a) der A-Banden die Formel:

$$v = 31\,655,4 + [685,6(v' + \frac{1}{2}) - 10,3(v' + \frac{1}{2})^2] - [967,8(v'' + \frac{1}{2}) - 5,7(v'' + \frac{1}{2})^2]$$

u. für die langwelligen Komponente (b):

$$v = 30\,628,6 + [685,2(v' + \frac{1}{2}) - 10,2(v' + \frac{1}{2})^2] - [9,66,3(v'' + \frac{1}{2}) - 5,6(v'' + \frac{1}{2})^2]$$

ferner für die entsprechenden Komponenten der B-Banden:

$$v = 39\,685,7 + [1099,0(v' + \frac{1}{2}) - 6,2(v' + \frac{1}{2})^2] - [970,0(v'' + \frac{1}{2}) - 5,8(v'' + \frac{1}{2})^2]$$

bzw.

$v = 38\,839,2 + [1097,6(v' + \frac{1}{2}) - 6,0(v' + \frac{1}{2})^2] - [968,2(v'' + \frac{1}{2}) - 5,7(v'' + \frac{1}{2})^2]$ . Die nach der Methode von BIRGE u. SPONER durch Extrapolation berechneten Spaltungsarbeiten  $D_0$  (für  $v = 0$ ) betragen für den Zustand B ( $^2\Sigma$ ) 6,09 eV, für A ( $^2\Sigma$ ) 1,32 eV u. für X ( $^2\Pi$ ) 5,68 oder 4,8 eV, je nachdem, welche Formel benutzt wird. Dieses AsO-Spektrum wird mit den verwandten Spektren von NO, PO, NS, SbO u. BiO verglichen. (Proc. phys. Soc. 46. 790—800. 1/11. 1934. South Kensington, Imp. College of Sci. & Technol.) ZEISE.

U. R. Evans, *Die Interferenzfarben dünner Filme von Oxyden, Sulfiden oder Jodiden auf Metallen*. VI. untersucht theoret. die opt. Grundlagen für das Auftreten der bekannten Interferenzfarben dünner (Oxyd-, Sulfid-, Jodid-) Häute auf Metallen. Es wesentlich für die beobachteten Erscheinungen wird das Vorhandensein kleiner Unregelmäßigkeiten in der Dicke bezeichnet, die dem in die Schicht eingedrungenen Licht den Wiederaustritt ermöglichen. Große, für die auftretenden Farben z. T. ausschlaggebende Bedeutung kommt der Eigenfarbe der Schicht sowie dem Reflexionsvermögen der Unterlage zu. Berücksichtigt man alle diese Faktoren, so gelingt eine widerspruchsfreie opt. Deutung aller bisher beobachteten Erscheinungen, sowohl der Interferenzfarben als auch der durchgehenden Lichtes, die häufig komplementär zueinander sind, was an Hand einer ausführlichen Besprechung der Literatur gezeigt wird. Die Best. der Dicke der Schicht aus den Interferenzfarben ist theoret. nicht einwurfsfrei u. führt nur unter Berücksichtigung der genannten 3 Faktoren zu exakten Ergebnissen. (Kolloid-Z. 69. 129—37. Nov. 1934. Cambridge.) LECKE.

Jean Perrin, *Grains de matière et de lumière*. Part I. Existence des grains. Paris: Hermann et Cie. 1934. (44 S.) 12 fr.

Jean Perrin, *Grains de matière et de lumière*. Part II. Structure des atomes. Paris: Hermann et Cie. 1934. (60 S.) 14 fr.

Jean Perrin, *Grains de matière et de lumière*. Part III. Noyaux des atomes. Paris: Hermann et Cie. 1934. (32 S.) 7 fr.

Jean Perrin, *Grains de matière et de lumière*. Part IV. Transmutations provoquées. Paris: Hermann et Cie. 1934. (48 S.) 12 fr.

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

W. Druey, *Zur Dynamik der Gasentladungen*. Es wird an einigen Verss. der Einfluß von Kapazitäten des Entladungskreises bei hohem Vorschaltwiderstand auf die Vorgänge in der Gasentladung gezeigt u. ein Bild vom Mechanismus der Ionenvorgänge, die sich dabei abspielen, entworfen. Es zeigt sich, daß der Aufbau der Entladung in der Querrichtung eine maßgebende Rolle spielt. (Helv. physica Acta 7. 633—37. 18/10. 1934. Zürich, E. T. H.) KOLLATH.

Photochem. RRR. organ. Verbb. vgl. S. 1552, 1633; Dipolmoment organ. Verbb. vgl. S. 1523.



**Zoltán Bay**, *Theorie der kondensierten Entladung und deren experimentelle Prüfung*. Es wird eine neue Methode zur Unters. von Stromstößen entwickelt u. auf verd. Gase angewandt. Prinzip: Ermittlung des linearen u. quadrat. Zeitmittelwertes der Stromstärke, hieraus Berechnung von Momentanwerten der Stromintensität. — Die experimentelle Ausführung der Methode wird beschrieben. Die Resultate bestätigen quantitativ die früheren Ergebnisse des Vf. (C. 1931. II. 3308) u. gestatten die Feststellung, daß die enorm hohen Stromintensitäten bei der kondensierten Entladung durch die Ausbildg. eines Entladungsbogens an der Kathode bedingt werden. Die fallende Eig. der Lichtbogencharakteristik wird auf den Fall der Entladungsröhren mit langer positiver Säule ausgedehnt. (Math. nat. Anz. ung. Akad. Wiss. 51. 20—48. 1934. Szeged, Ungarn, Univ. [Orig.: ung.; Ausz.: dtsh.]) SAILER.

**A. A. Slutzkin, S. J. Braude und I. M. Wigdortschik**, *Erzeugung von Ionenströmen im Hochvakuum mit Hilfe des magnetischen Feldes*. Es wird eine Methode zur Erzeugung großer Ionenströme im Hochvakuum ausgearbeitet, wobei bis zu  $140 \cdot 10^{-6}$  A bei einem Druck von  $10^{-5}$  bis  $10^{-6}$  mm Hg erzeugt wurden. Es wird ferner die Auslösung von Sekundärelektronen auf der Kathode durch die Ionen gemessen u. schließlich wird das Vorhandensein von Schwingungen längs der Kathode des Magnetrons bestätigt. (Physik. Z. Sowjetunion 6. 268—79. 1934. Charkow, Ukrain. Phys.-Techn. Inst.) KOLLATH.

**N. Morgulis und M. Bernadiner**, *Die Zerstörung einer monoatomaren Thoriumschicht auf einer W-Kathode in einer Hg-Dampfentladung*. Die Experimente über Zerstörung von Thoriumschichten auf W-Kathoden zeigen das Vorhandensein einer minimalen krit. Ionenenergie, was vom Standpunkt der therm. Theorie nicht zu verstehen ist. Die von Vf. zu dieser Frage angestellten Verss. in einer Quecksilberentladung zeigen, daß mit anwachsender Stromstärke des Ionenbombardements sich die Größe der krit. Ionenenergie vermindert u. einen Grenzwert von der Größenordnung 13—18 V erreicht. Die Zerstörungswahrscheinlichkeit wächst mit steigender Ionenenergie stark an. (Physik. Z. Sowjetunion 6. 309—11. 1934. Kiew, Phys. Inst. of the Acad. of Sci.) KOLLATH.

**C. H. Kunsman und R. A. Nelson**, *Das Verschwinden von Wasserstoff in Anwesenheit von Kalium- und Lithiumionenquellen*. Vf. untersuchen das Verschwinden von  $H_2$  in Anwesenheit von Eisen-Alkalkatalysatoren (als  $K^+$ -Ionenquelle) mm bzw. eines synthet. Spodumengemisches (als  $Li^+$ -Ionenquelle) bei Drucken zwischen 0,01 u. 0,1 mm Hg im Temp.-Bereich von 750—850° in der früher (C. 1932. II. 1755) benutzten Versuchsanordnung. Bei den verwendeten Potentialen (bis zu 565 V) wird keine Rk. in der Gasphase gefunden, die der Beschießung des  $H_2$  mit positiven Ionen zugeschrieben werden könnte. Alle beobachteten „Clean up“-Effekte lassen sich durch Rkk. an oder in den festen Stoffen erklären, die als Ionenquellen dienen. (J. chem. Physics 2. 752—55. Nov. 1934. U. S. Department of Agriculture, Bur. of Chem. Soils.) ZEISE.

**A. Schulze**, *Über den Einfluß der Verformung auf die elektrische Leitfähigkeit von Metallen und Legierungen*. Zusammenfassende krit. Besprechung. (Russ.-dtsh. Nachr. Wiss. Techn. [russ.: Russko-germanski Westnik Nauki i Techniki] 1933. Nr. 7. 12—21. Berlin.) KLEVER.

**J. Malsch und G. S. Hartley**, *Über den Wien-Effekt eines langkettigen Salzes in wäßrigen Lösungen und eine für kurze Stoßdauern zweckmäßige Abänderung der Meßmethode*. (Vgl. SCHIELE, C. 1933. II. 676.) Vf. messen den WIEN-Effekt bei einem kolloidalen Elektrolyten unter Anwendung einer wss. Lsg. von Cetylpyridiniumchlorid in Abhängigkeit von der Konz. Bei sehr großen Verdünnungen (unter  $1/1000$ -n.) gibt es nur einen sehr kleinen Effekt von ähnlicher Größenordnung, wie er in n. Elektrolyten gefunden wird. Mit größerer Konz. steigt der Effekt stark an u. nimmt bei etwa  $1/500$ -n. sehr große Werte an. Die für hohe Feldstärken gemessenen Leitfähigkeitswerte übersteigen die Leitfähigkeit bei unendlicher Verdünnung zum Teil beträchtlich, so daß ein grundsätzlich neuer Effekt, der bei gewöhnlichen Elektrolyten nicht vorhanden ist, auftritt. Der starke Anstieg der Leitfähigkeit tritt genau in dem Konz.-Gebiet ein, in dem der steile Abfall der n. Äquivalentleitfähigkeit beginnt. Für den neu auftretenden Effekt wird folgende Erklärung gegeben: Im Gebiet kleiner Konz. verhält sich das Koll. wie ein starker Elektrolyt, nur eine kleine Erhöhung tritt auf (n. WIEN-Effekt); die gemessenen Leitfähigkeitswerte bleiben in Übereinstimmung mit der DEBYE-HÜCKEL-ONSAGERSchen Theorie unterhalb der Leitfähigkeit bei unendlicher Verdünnung  $\lambda_{\infty}$ . Sind in den Lsgg. hochpolyvalente Ionen vorhanden, wird ein Teil



der darin gebundenen Gegenionen frei, die Leitfähigkeit steigt stark an. Dabei kann  $\lambda_{\infty}$  überschritten werden, denn es sind in der Lsg. außer einer vermehrten Anzahl beweglicher Ionen noch die nunmehr stärker geladenen hochpolyvalenten Ionen vorhanden. Zur Messung wird die MALSCH-WIENSCHER Anordnung benutzt. Es werden bei Messungen mit sehr kurzen Stoßdauern prinzipielle Fehler aufgezeigt, die beim Abgleichen mit Serienwiderständen auftreten. Ihre Beseitigung wird beschrieben. (Z. physik. Chem. Abt. A. 170. 321—36. Nov. 1934. Köln, Inst. f. theoret. Physik d. Univ. London, The Sir William Ramsay Lab. of Inorganic and Physical Chem., Univ. College.) GAEDE.

**H. M. Cassel und E. Krumbein**, *Über den Druckeinfluß auf die Überspannung der Elektrolyse des Wassers*. Vff. suchen die Erscheinungen des Druckeinflusses auf die Überspannung der Elektrolyse des W. zu erklären. Sie untersuchen den Widerstand des Bades u. die Übergangswiderstände, da hier die Ursache der Erscheinung zu vermuten ist. Es wird der Druckeinfluß auf die Überspannung des  $H_2$  in 1-n.  $H_2SO_4$  u. in 1-n.  $KNO_3$  an Elektroden aus Pt, Ni u. Ag bestimmt. Die Werte stimmen mit früheren Messungen überein (vgl. CASSEL u. VOIGT, C. 1933. II. 835). Der Druckeinfluß auf die Überspannung des  $O_2$  aus 1-n.  $H_2SO_4$  an Pt,  $PdO_2$  u. aus 1-n.  $Cd(NO_3)_2$  an Chromnickelstahl besteht wie bei  $H_2$  in einer Herabsetzung der Überspannung, die aber am  $PbO_2$  geringer ist als am Pt u. Stahl. Die beobachtete Verminderung der Überspannung durch den Druck entspricht dem Sinne nach der theoret. Erwartung, ist aber dem Betrage nach an der Kathode u. an der Anode bedeutend größer. Es wird angenommen, daß noch eine in der Theorie nicht berücksichtigte Ursache mitwirkt. (Z. physik. Chem. Abt. A. 171. 70—82. Nov. 1934.) GAEDE.

**H. v. Halban und G. Kortüm**, *Die Dissoziationskonstanten schwacher und mittelstarker Elektrolyte. I. Die Dissoziationskonstante des  $\alpha$ -Dinitrophenols und der Geltungsbereich der Debye-Hückelschen Grenzformel*. Ausführlichere Darst. der C. 1934. II. 2661 ref. Arbeit. (Z. physik. Chem. Abt. A. 170. 351—79. Nov. 1934. Zürich, Phys.-Chem. Inst. d. Univ.) GAEDE.

**Joseph Shrawder jr. und Irving A. Cowperthwaite**, *Die Aktivitätskoeffizienten der Schwefelsäure bei Temperaturen von 0—50°*. Vff. untersuchen die EK. der Kette:  $Pb-Hg$  (2-phasig),  $PbSO_4$  (fest),  $H_2SO_4$  (m),  $H_2$  für die Konz. 0,02, 0,01, 0,005, 0,002 u. 0,001-m. bei den Temp. 0, 12,5, 25, 37,5 u. 50°. Um  $E_0$  für jede Temp. zu erhalten, führen sie die Extrapolation nach einer neuen Methode aus, wobei sie die unvollständige Dissoziation des Bisulfats berücksichtigt. Der Aktivitätskoeff. der  $H_2SO_4$  wird für jede Temp. u. Konz. berechnet. (J. Amer. chem. Soc. 56. 2340—45. 8/11. 1934. New York City, Dep. of Chem., Columbia Univ.) GAEDE.

**Irving A. Cowperthwaite und Joseph Shrawder jr.**, *Die partielle molare Verdünnungswärme von Schwefelsäure aus Messungen elektromotorischer Kräfte*. Die im vorst. Ref. behandelten EKK. der Ketten: zweiphasiges  $Pb$ -Amalgam/ $[PbSO_4]/m$  molare  $H_2SO_4/(H_2)$ , wo  $m$  zwischen 0,001 u. 0,02 liegt, werden benutzt, um nach GIBBS-HELMHOLTZ die partielle molare Verdünnungswärme von  $H_2SO_4$  zu berechnen. Die EKK. werden als Funktionen von  $t$  mit Hilfe einer viergliedrigen Potenzreihe dargestellt. Vff. finden bei 25° für  $m = 0,001$  426, für 0,002 771, für 0,005 1618, für 0,01 2255, für 0,02 2911 cal pro Mol bei der Verdünnung auf  $m = 0$ . Gegen  $\sqrt{m}$  ergibt sich eine schwach geschwungene Kurve, während LANGE, MONHEIM u. ROBINSON (C. 1934. I. 1168) eine höher, aber weniger geschwungen verlaufende Kurve angeben, die von 0,001-m. ab fast linear ist. Ein Teil der Differenzen rührt von der Art der Extrapolation her. Vff. konstatieren, daß ihre Extrapolation mit den Werten aus EKK. von anderen Ketten gut zusammengeht ( $E_0 = 0,5505$  V), während  $E_0 = 0,3135$  V sein müßte, um Anschluß an die calorimetr. Daten zu erhalten. Vff. schätzen die Unsicherheit ihrer Werte auf  $\pm 30$  cal. (J. Amer. chem. Soc. 56. 2345—47. 8/11. 1934. New York City, Columbia Univ., Dptmt. of Chem.) W. A. ROTHE.

**Joseph Shrawder jr., I. A. Cowperthwaite und V. K. La Mer**, *Eine Revision einiger Normalelektrodenpotentiale*. Die für die Kette  $Pb-Hg$  (2-phasig),  $PbSO_4$  (fest),  $H_2SO_4$  (m),  $H_2$  erhaltenen  $E_0$ -Werte (vgl. vorst. Ref.) stellen die Normalpotentiale der 2-Phasen-Bleiamalgam/Bleisulfatelektrode bei den untersuchten Temp. dar. Mit Hilfe dieser Werte werden verschiedene Normalelektrodenpotentiale verbessert (1. Zahl:  $E_0$  bei 25°, 2. Zahl:  $-\Delta F_0$  pro Äquivalent):  $Pb-Hg$  (2-phasig),  $PbSO_4$  (fest),  $SO_4^{--}$ :  $E_0 = +0,3505$  ( $-\Delta F_0 = 8088$ );  $Hg$ ,  $Hg_2SO_4$  (fest),  $SO_4^{--}$ :  $-0,6141$  ( $-14$  170);  $Zn-Hg$  (2-phasig),  $Zn^{++}$ :  $+0,7614$  (17 569);  $Zn$ ,  $Zn^{++}$ :  $+0,7620$  (17 583);  $Cd-Hg$  (2-phasig),



$\text{Cd}^{++}$ : +0,3519 (8120);  $\text{Cd}$ ,  $\text{Cd}^{++}$ : +0,4024 (9285). (J. Amer. chem. Soc. 56. 2348. 8/11. 1934. New York City, Dep. of Chem. Columbia Univ.) GAEDE.

**Egon Wiberg**, *Über eine Spannungsreihe der Säuren und Basen. (Aciditäts-potentiale als quantitatives Maß der Acidität und Basizität.)* Vf. sucht ein allgemein anwendbares, anschauliches, quantitatives Maß für das Bestreben zur Protonenabgabe u. -aufnahme, d. h. für Acidität u. Basizität. Er findet es durch Vergleich der Säure-Basewrkg. mit der Red.-Oxydationswrkg. Der Acidität einer Säure ist das Red.-Vermögen eines Red.-Mittels, der Basizität einer Base das Oxydationsvermögen eines Oxydationsmittels analog. Die den Red.-Potentialen entsprechenden Aciditätspotentiale lassen sich leicht messen. Ihre Berechnung ist ausführlich angegeben. Auf Grund der Aciditätspotentiale wird eine Spannungsreihe der Säuren u. Basen aufgestellt, wobei als Nullpunkt das Einzelpotential reinen W. gewählt ist, also das Potentialniveau, auf dem bei reinem W. die Abgabe u. Aufnahme von Protonen erfolgt. Die Normalaciditätspotentiale einer Reihe von H-Verbb. (neutrale Moleküle u. Ionen) u. Grenzsauerstoffsäuren der Elemente der ersten u. zweiten Achterreihe des period. Systems, sowie des  $\text{H}_2$  sind tabellar. wiedergegeben. Es folgt eine Besprechung der Anwendung der Spannungsreihe. Dabei wird gezeigt, daß die Reihe alle entsprechenden Vorzüge der Redoxspannungsreihe besitzt u. gestattet, direkt die freie Energie aller enthaltenen Rk.-Kombinationen zu entnehmen. (Z. physik. Chem. Abt. A. 171. 1—24. Nov. 1934. Karlsruhe, Chem. Inst. d. T. H., Anorg. Abt.) GAEDE.

**Jacob D. Neuss und William Rieman III**, *Die Anwendung der Glaselektrode zu einer Untersuchung der Chromsäure.* Vff. entwickeln eine Methode zur Berechnung von exakten Konstanten für die beiden Rkk.:  $\text{Cr}_2\text{O}_7^{--} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons 2 \text{HCrO}_4^-$  u.  $\text{HCrO}_4^- \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{CrO}_4^{--}$  aus der H-Ionenaktivität in Lsgg., die K-Chromat u. -Bichromat in bestimmten Verhältnissen enthalten. Die H-Ionenaktivität in den Lsgg. wird berechnet aus den EK.-Messungen, die unter Anwendung der Glaselektrode ausgeführt werden. Es wird bei 25° gemessen. Die 2. Dissoziationskonstante der Chromsäure ist  $3,20 \cdot 10^{-7}$  mit einem Fehler von 3%. Die Gleichgewichtskonstante der Rk.  $\text{Cr}_2\text{O}_7^{--} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons 2 \text{HCrO}_4^-$  wird zu 0,023 mit einem Fehler von 9% gefunden. Die Dissoziation des ersten H der Chromsäure ist untersucht. Die Rk. ist nicht vollständig. Die klass. Dissoziationskonstante bei einer Ionenstärke von 0,16 wird zu  $0,18 \pm 0,04$  bestimmt. (J. Amer. chem. Soc. 56. 2238—43. 8/11. 1934. New Brunswick, N. J., Chem. Lab. of Rutgers Univ.) GAEDE.

**Thos. C. Herndon und Hanor A. Webb**, *Eine Benzaldehydelektrode.* Vff. ersetzen in dem „schwierigen alkal.  $\text{pH}$ -Bereich“ in dem Chinhydronapp. zur  $\text{pH}$ -Best. das Chinhydron durch Benzaldehyd u. erhalten mit einer Calomelbezugslektrode reproduzierbare Werte für  $\text{pH} = 7-13,64$ . In 77,48% der Bestst. wird eine Genauigkeit von 0,2  $\text{pH}$  erzielt. Es wird folgende Beziehung gefunden:

$$\log_{10} E = -0,0633 \text{ pH} + 0,4080,$$

wobei  $E$  das absol. Potential der Benzaldehydelektrode ist. Das Benzaldehydsystem ist im Gegensatz zum Chinhydronsystem irreversibel. (J. Amer. chem. Soc. 56. 2500 bis 2501. 8/11. 1934. Richmond, Ky., Eastern Teachers College, Dep. of Chem. Nashville, Tenn., George Peabody College for Teachers, Dep. of Chem.) GAEDE.

**Béla Lengyel**, *Die Diffusion von Kaliumionen in Glas.* (Math. nat. Anz. ung. Akad. Wiss. 51. 50—68. 1934. Budapest, III. chem. Inst. d. Univ. [Orig.: ung.; Ausz.: dtseh.] — C. 1934. I. 1947.) SAILER.

**A. Thiel und C. Kayser**, *Über Korrosionserscheinungen.* 18. Mitt. *Die Lokalisation der hemmenden Wirkung oberflächenaktiver Stoffe bei der Auflösung von Metallen in Säuren.* (17. vgl. C. 1931. I. 428.) Vff. führen eine Reihe von Unterss. aus, um die Frage nach der Lokalisation des Fremdstoffeinflusses zu klären. Sie arbeiten dabei mit „zerlegten Lokalelementen“, die Vorgänge der Metallaufslg. u. der H-Entw. können getrennt beobachtet werden. Die Verss. werden mit Cd u. Zn ausgeführt. Als Fremdstoffe werden benutzt: Gummi arabicum, Methylviolett u. Gelatine. Die Ergebnisse sind tabellar. wiedergegeben. Es zeigt sich, daß durch die Adsorption von Fremdstoffen im wesentlichen nur die Gasentw. an den in Säuren selbstl. Metallen beeinflusst wird, dagegen nur in untergeordnetem Umfange der eigentliche Lösungsvorgang des Metalles. Diese Ergebnisse stehen im Gegensatz zu der Arbeit von SCHUNKERT (vgl. C. 1934. I. 996). (Z. physik. Chem. Abt. A. 170. 407—20. Nov. 1934.) GAEDE.

**J. E. Verschaffelt**, *Die Thermomechanik der thermoelektrischen Säule.* Auf einen thermoelekt. Kreisprozeß nach Art von BOLTZMANN werden die beiden thermodynam. Hauptsätze angewandt; beim zweiten Hauptsatz wird vorausgesetzt, daß die Summe



der reduzierten Wärmeeffekte stets kleiner als die Entropiezunahme, bzw. gleich Null ist. Die klass. Beziehung  $\tau_A - \tau_B = -T d(\Pi_{AB}/T)/dT$  ( $\tau_A, \tau_B =$  Thomsonkoeff. der Metalle  $A$  u.  $B$ ,  $\Pi_{AB} =$  Peltierkoeff.) wird nicht streng bewiesen. Um die beiden Hauptsätze auf die einzelnen Elemente des Kreisprozesses anzuwenden, wird vorausgesetzt, daß der elektr. Strom durch das Element einen Energiefluß befördert, der proportional der Stromdichte u. von dem Zustand des betreffenden Elementes abhängig ist, außerdem ist die zusätzliche äußere Arbeit zu berücksichtigen, die aufgewandt werden muß, um den Strom durch das Element zu schicken. Es wird festgestellt (aber nicht streng bewiesen), daß  $\pi/T$  u.  $\tau/T$  ( $\pi =$  Peltierkoeff. der verwendeten Legierung) Partialableitungen derselben Funktion  $k/T$  sind. (Bull. Acad. roy. Belgique, Cl. Sci. [5] 20. 622—38. 1934.) R. K. MÜLLER.

**J.-E. Verschaffelt**, *Über die Thermomechanik der transversalen magnetischen Effekte*. (Vgl. vorst. Ref.) Nach BRIDGMAN (Physic. Rev. 24 [1924]. 644) bestehen zwischen den Koeff.  $R, Q, P$  u.  $S$  der transversalen magnet. Effekte von HALL, NERNST, ETTINGSHAUSEN u. RIGHI-LEDUC die Beziehungen:  $Q = -\tau g R, P = -(T/s) \tau g R$  u.  $S = g R$ , wobei  $g$  u.  $s$  die elektr. u. Wärmeleitfähigkeit,  $\tau$  der Thomsonkoeff. ist. Vf. bestätigt bei Anwendung der thermodynam. Hauptsätze auf diese Effekte die angegebenen Beziehungen u. stellt fest, daß zwischen  $\tau, s, g$  u.  $T$  die Beziehung  $r^2 = s/g T$  besteht. (Bull. Acad. roy. Belgique, Cl. Sci. [5] 20. 639—53. 1934.) R. K. MÜLLER.

**R. Plank**, *Die Wärmeleitfähigkeit verschiedener Flüssigkeiten*. Die von CARDOS (C. 1934. I. 2723) u. von SELLSCHOPP (C. 1934. II. 2810) angegebenen Wärmeleitfähigkeiten differieren. Vf. prüft nach, ob bei CARDOS' Verss. Konvektionsbewegungen gestört haben. Wahrscheinlich sind CARDOS' Werte dadurch zu hoch ausgefallen. Für  $\text{CO}_2$  sind SELLSCHOPPS Zahlen zu benutzen. Die anderen Angaben von CARDOS sind nicht durch Konvektion beeinträchtigt. (Z. ges. Kälte-Ind. 41. 214. Dez. 1934. Karlsruhe, Techn. Hochschule, Kältetechn. Inst.) W. A. ROTHE.

**E. Neusser**, *Zur van der Waalsschen Gleichung für Gasgemische*. Vf. dehnt die früheren (C. 1932. II. 2801) Berechnungen der VAN DER WAALSSchen Konstanten  $a$  u.  $b$  auf Gasgemische ( $\text{Luft}; \text{H}_2 + \text{N}_2; \text{N}_2 + \text{CH}_4$ ) aus. Die berechneten  $b$ -Werte stimmen mit den gemessenen Werten in diesen Fällen gut überein. In anderen Fällen ist die Übereinstimmung weniger gut ( $\text{O}_2 + \text{N}_2; \text{H}_2 + \text{CO}_2; \text{O}_2 + \text{C}_2\text{H}_4; \text{Ar} + \text{O}_2; \text{Ar} + \text{C}_2\text{H}_4$ ). Vf. führt dies darauf zurück, daß hier entweder der Meßbereich zu eng oder die Meßgenauigkeit zu gering ist. Aus diesen Ergebnissen folgert Vf., daß sich das Kovolumen  $b$  eines Gasgemisches immer streng additiv aus den Kovolumina der Bestandteile zusammensetzt:  $b = b_1 x + b_2 (1 - x)$ , wo  $x$  den Anteil des einen Bestandteiles darstellt. Dagegen hat sich der aus der Virialtheorie folgende quadrat. Ansatz, den auch VAN DER WAALS bevorzugte, nicht bewährt. Ferner ist die Beziehung

$$\sqrt[3]{b_{12}} = \sqrt[3]{b_1} + \sqrt[3]{b_2}$$

auch nicht annähernd erfüllt. — Bei dem Druckkoeff.  $a$  liegen die Verhältnisse viel komplizierter. Hier ist der quadrat. Ansatz für  $\text{H}_2 + \text{N}_2$ -Gemische nur teilweise erfüllt; auch bei höheren Drucken (700—900 at) stimmt er nicht. Ebenso bestätigt sich die Vermutung  $a_{12} = \sqrt{a_1 a_2}$  von D. BERTHELOT nicht, wie schon andere Autoren bemerkt haben. (Physik. Z. 35. 738—39. 15/9. 1934. Wien, Techn. Hochschule, Inst. f. phys. Chem.) ZEISE.

**Neill G. Whitelaw**, *Die Temperaturänderung des zweiten Virialkoeffizienten von Helium*. Der zweite Virialkoeff.  $B$  von Helium kann aus den Messungen des JOULE-THOMSON-Effektes durch ROEBUCK u. OSTERBERG (C. 1933. II. 2653. 3398) abgeleitet werden (vgl. C. 1935. I. 865). Zwischen 0 u. 200 at spielt der dritte Virialkoeff. oberhalb von  $-100^\circ$  keine Rolle. Die streng thermodynam. abgeleiteten Werte werden mit den von anderen Autoren berechneten verglichen. Sie stimmen mit den aus  $P \cdot V$  von KESOM u. VAN SANTEN abgeleiteten überein. Bei tiefen Temp. weichen die Zahlen von HOLBORN u. OTTO (1924) nur wenig von denen des Vf. ab. (Physica 1. 749—51. Juni 1934. Madison, Wisc., Univ. of Wisconsin.) W. A. ROTHE.

**P. Kapitza**, *Die Verflüssigung von Helium nach einer adiabatischen Methode*. Im wesentlichen ident. mit C. 1934. II. 1426, nur in allen Teilen ausführlicher; mehr Abbildungen der in Stufen arbeitenden Verflüssigungsmaschine, mehr Berechnungen. Der Inversionsdruck des He für den JOULE-THOMSON-Effekt war niedriger, als Vf. erwartet hatte. Die gegenwärtige Maschine arbeitet mit 25—30 at Anfangsdruck, 30 cbm He bei  $20^\circ$ , 1 at pro Stunde u. 100—120 Kolbensschlägen pro Minute. Verwendet wird ein rostfreier Stahl („Staybrite“) mit niedriger Wärmeleitfähigkeit (0,033).



der bei den tiefsten Temp. plast. bleibt u. keine Änderung des austenit. Gefüges erleidet, daneben einen hohen Ausdehnungskoeff. besitzt; für andere Teile wird spannungsfreie Phosphorbronze verwendet. Ausführlich wird das Röhrensystem (aus Cu-Ni-Legierung 80:20) beschrieben, in dem der Wärmeaustausch stattfindet. Die kleinen He-Tröpfchen werden durch Zentrifugalkraft vereinigt. Die Expansionsmaschine reduziert die Temp. des He von 19 auf 10° K; 60% der freien Energie des Gases wird als mechan. Arbeit wiedergewonnen: das durch den schmalen Zwischenraum um den Kolben entweichende Gas ist ein ideales Schmiermittel. Fast 2 l He können pro Stde. bei einem Verbrauch von 2 kg fl. N<sub>2</sub> pro Stunde verflüssigt werden. Der JOULE-THOMSON-Effekt scheint sich bei den tiefsten Temp. nochmals umzukehren (14° K, ca. 17 at). (Proc. Roy. Soc., London. Ser. A. 147. 189—211. 1/11. 1934. Cambridge, Roy. Soc. Mond Lab.)

W. A. ROTH.

**Wojcsech Swietoslawski und Joseph Salcewicz**, *Die Anwendung des Newtonschen Abkühlungsgesetzes auf die Messung sehr kleiner Wärmeeffekte*. Das NEWTONSche Abkühlungsgesetz wird auf den Fall angewendet, daß ein großer, sich langsam erwärmender Block in eine isotherme Hülle eingeschlossen ist. Vff. arbeiten mit 5,6 kg Pechblende, die sich stärker erwärmen, als man nach den bisherigen Messungen annehmen sollte. Das NEWTONSche Gesetz gilt streng. Nach vier verschiedenen Methoden ergeben sich konstante Werte, die nur um 1% um das Mittel schwanken (0,0021° Temp.-Änderung pro Stunde). (C. R. hebdom. Séances Acad. Sci. 199. 935—37. 5/11. 1934. Warschau, Techn. Hochschule, Lab. f. physik. Ch.)

W. A. ROTH.

**W. T. David und A. Smeeton Leah**, *Die spezifischen Wärmen von Gasen bei hohen Temperaturen*. (Vgl. C. 1935. I. 866.) Die nach PLANCK-EINSTEIN berechneten spezif. Wärmen von H<sub>2</sub>, O<sub>2</sub>, N<sub>2</sub>, CO, CO<sub>2</sub> u. W.-Dampf sind in den letzten Jahren bis 600° experimentell verifiziert worden. Die theoret. Gleichungen scheinen bis zu 2500° zu gelten; für W.-Dampf allerdings nur bis 2000 oder 2200°. Die Explosionsmethode in der gewöhnlichen Form versagt bei hohen Temp. wegen Unvollständigkeit der Verbrennung u. erfordert schwierige Korrektionsrechnungen. Eigene Verss. zeigen keinen Einfluß von W.-Dampf auf den Wärmeverlust, nur eine Erhöhung der Verbrennungsquote. Vff. arbeiten mit einer Kugel von 17,5 Zoll Durchmesser, in der die Verbrennung weit vollständiger ist als in einer kleineren (20°, Anfangsdruck 3 at, Endtemp. ca. 2000°). Während die nicht verbrannten Mengen stark schwanken, wenn man die mittleren spezif. Wärmen nach PARTINGTON-SHILLING, PIER-BJERRUM oder GOODENOUGH-FELBECK einsetzt, liegen die Beträge nur zwischen 2,2 u. 2,6%, wenn man mit den nach PLANCK-EINSTEIN berechneten spezif. Wärmen operiert. Das spricht für die Richtigkeit dieser Daten („theoret.“ spezif. Wärmen). Bei Zusatz von Ar zu H<sub>2</sub>-O<sub>2</sub> oder CO-O<sub>2</sub> steigt die unverbrannte Menge etwa auf das Doppelte. Verss. mit CO-O<sub>2</sub> u. überschüssigem CO, CO + CO<sub>2</sub>, CO + N<sub>2</sub> werden eingehend diskutiert; beste Verbrennungsquote bei einer Endtemp. von 2000—2200°. Mit steigender D. nimmt die Verbrennungsquote zu. Verss. mit höherem Anfangsdruck sind geplant. Bei Verss. mit Knallgas stört, daß die „theoret.“ spezif. Wärmen von W.-Dampf oberhalb 2200° unsicher werden. WOHL u. v. ELBE fanden zwar 1929 fast die theoret. Werte, nahmen aber Dissoziation in H u. OH u. Dissoziation von (H<sub>2</sub>) an. Diese nimmt aber mit steigender D. ab u. die Ggw. von größeren Mengen W.-Dampf läßt sich nur bei höheren Ausgangstemp. ermöglichen. (Philos. Mag. J. Sci. 18. 307—21. Aug. 1934.)

W. A. ROTH.

**P. W. Bridgman**, *Die Größen, die das Schmelzen von Stickstoff und Argon unter Druck beeinflussen, und die Natur der Schmelzkurve*. Die Frage, ob die Schmelzpunktkurve zu einem krit. Punkt führt, ob sie durch ein Maximum geht oder ob sie mit steigendem Druck beliebig weiter steigt, ist oft diskutiert worden. Die erste u. dritte Hypothese kann sich nur auf Extrapolationen stützen. Vf. ist nach seinen zahlreichen Verss. mit Substanzen, die zwischen —38 u. +270° schmelzen, der Meinung, daß die Kurve beliebig weiter steigt, da nur die abnormen Metalle Bi u. Ga aus dem Ensemble herausfallen. Vf. untersucht N<sub>2</sub> u. Ar mit den FF. 63,14 u. 83,9° K bis zu 6500 at (höchste F.F. 149,2 bzw. 193,1° K) u. bestimmt die beim Schmelzen auftretenden Vol.-Änderungen, so daß er nach CLAPEYRON-CLAUSIUS die Schmelzwärmen berechnen kann. Die Schmelzwärme von N<sub>2</sub> steigt mit steigendem Druck (zwischen 1 u. 6000 at auf das 1½-fache), die von Ar ändert sich wenig, geht bei 4000 at durch ein sehr flaches Minimum. Doch ist es bei N<sub>2</sub> nicht sicher, ob sich die Werte nicht auf verschiedene Modifikationen beziehen. Vf. findet durchweg höhere F.F. als SIMON u. Mitarbeiter (1929/30). Die Schmelzwärme zeigt keinerlei Neigung, bei hohen Drucken Null zu werden, ebenso-



wenig  $\Delta V$ , obwohl diese Größe mit steigendem Druck merklich abnimmt: die Kurve ist konvex gegen die  $p$ - oder  $T$ -Achse, nicht konkav!  $p \cdot \Delta V$  steigt in dem ganzen Meßbereich.  $dr/dp$  verläuft konvex zur  $T$ -Achse, nicht konkav, wie TAMMANN'S Hypothese vom maximalen  $F$ . verlangt, u. schneidet die  $T$ -Achse nicht.  $N_2$  u. Ar verhalten sich wie alle anderen Stoffe (Bi u. Ga ausgenommen). Also spricht alles dafür, daß der  $F$ . mit steigendem Druck immer weiter ansteigt. Bi verhält sich bei noch höheren Drucken n., da es dann in einer anderen Modifikation auftritt (vgl. C. 1934. II. 3899). Daß SIMON He bei einer Temp. fest erhalten hat, die achtmal so hoch ist als die krit. Temp., hat für die Frage, ob es einen krit. Punkt kristallin-fl. gibt, wenig zu sagen. (Physic. Rev. [2] 46. 930—33. 15/11. 1934. Cambridge, Mass., Harvard Univ.)

W. A. ROTH.

**Maurice Lecat**, *Über die Häufigkeit des Azeotropismus ohne Bancroftschen Punkt und des beschränkten Azeotropismus*. Der Punkt, der den  $p$ - $t$ -Kurven zweier Stoffe gemeinsam ist, heißt der BANCROFTSche Punkt. Doch gibt es binäre Azeotropie ohne den BANCROFTSchen Punkt. Die 1929 vom Vf. aufgestellte Tabelle wird statist. ausgewertet. Bei der Hälfte der etwa 1000 untersuchten Fälle ist ein BANCROFTScher Punkt vorhanden. Bei 77% hiervon tritt orthobarer Azeotropismus (bei 760 mm) auf, der in weitaus den meisten Fällen positiv ist. Bei 23% ist der Azeotropismus beschränkt. In etwa der Hälfte der gesamten Fälle tritt Azeotropismus ohne BANCROFTSchen Punkt auf, meist positiver. Die BANCROFTSche Regel ist nicht umkehrbar. In 42% der gesamten Fälle ist der Azeotropismus beschränkt. (Ann. Soc. sci. Bruxelles Ser. B. 54. 212—15. 17/12. 1934.)

W. A. ROTH.

**Maurice Lecat**, *Bemerkungen über den Azeotropismus und seine Beziehung zur Polymerisation und Solvation und über den negativen Azeotropismus vom Standpunkt der chemischen Funktion*. Der Azeotropismus heißt negativ, wenn der Dampfdruck des azeotropen Gemisches ein Minimum ist. Über den Zusammenhang mit Polymerisation u. Solvation ist viel diskutiert, doch sind viele Fll., die man für n. ansah, polymerisiert (BAKER). Im großen u. ganzen ist die Isotherme um so stärker gekrümmt, je verschiedener der Polymerisationsgrad der Komponenten ist. Polemik gegen YOUNG. Daneben spielt sicher die Solvation, die durch Vol.-Verminderung u. positive Mischungswärme angezeigt wird, eine Rolle: sie begünstigt das Auftreten von negativem Azeotropismus, während Polymerisation meist zu positivem Azeotropismus führt. Beide Erscheinungen können sich superponieren. — In allen Fällen von negativem Azeotropismus ist eine Säure, ein Phenol oder eine halogenreiche Verb. beteiligt. Ameisensäure-W. zeigen negativen Azeotropismus, Propionsäure u. die Buttersäuren in immer stärkerem Maß positiven. — Das erste Glied ist, wie so oft, anomal. Wenn ein Chlf. enthaltendes Gemisch positiven Azeotropismus zeigt, tritt fast stets negative Mischungswärme auf. Phenol führt häufig zu negativem Azeotropismus. — Ist  $\alpha$  die (einfache) chem. Funktion der einen Komponenten,  $\beta$  u.  $\gamma$  die der anderen, so erhält man stets positiven Azeotropismus, wenn  $\beta$  u.  $\gamma$  positiv sind (m-Xylyl-Methyl-lactat), stets negativen, wenn  $\beta$  u.  $\gamma$  negativ sind (Phenol u. Lactate). Haben  $\beta$  u.  $\gamma$  verschiedene Vorzeichen, so kann der Azeotropismus positiv oder negativ sein oder fehlen. (Ann. Soc. sci. Bruxelles Ser. B. 54. 283—90. 17/12. 1934.)

W. A. ROTH.

**Gunji Shinoda**, *Weitere Untersuchungen über die thermische Ausdehnung fester Körper mit Röntgenstrahlen*. Der therm. Ausdehnungskoeff. von Pt, Au u. W wird nach der DEBYE-SCHERRER-Methode bestimmt. Die Proben werden in Drahtform elektr. beheizt, die Temp. opt. gemessen oder aus der Widerstandsänderung berechnet. Für Pt ist der röntgenograph. Ausdehnungskoeff.  $9,9 \cdot 10^{-6}$  (15—1000°), für Au  $13,2 \cdot 10^{-6}$  (15—500°), für W  $6,8 \cdot 10^{-6}$  (15—1000°). (Proc. physic.-math. Soc. Japan [3] 16. 436 bis 438. Dez. 1934. Osaka, Lab. of Appl. Sci.)

BÜSSEM.

**Gen Kimura**, *Über die Umwandlung und thermodynamische Werte von Silbersulfid*. Mit Hilfe von SMITH'S Differentialgasdilatometer wird der Umwandlungspunkt von rhomb.  $\rightleftharpoons$  kub.  $Ag_2S$  zu 175° u. die Vol.-Änderung zu 0,000 65 ccm/g gefunden. Aus der EK. einer streng umkehrbaren Zelle u. dem Temp.-Koeff. folgt für rhomb.  $Ag_2S$   $25^\circ \Delta F^\circ = -9,542$ ,  $\Delta H^\circ = -7,603$  kcal. (Sci. Pap. Inst. physic. chem. Res. 24. Nr. 504/05. Bull. Inst. physic. chem. Res. [Abstr.], Tokyo 13. 29—30. Juni 1934. Tokyo.)

W. A. ROTH.

**E. A. Fuhrmann und H. Köttgen**, *Darstellung und Temperatur stehender Kohlenstaub- und Kohlenstaub-Gasexplosionen*. Die bei Gasexplosionen bereits angewandte Methode der stehenden Explosionen wird für Staub- u. Staub-Gasexplosionen ausgebildet unter Best. der Temp. durch monochromat. Helligkeitspyrometrie. — I. Die



**Kohlenstaubflamme.** Von **E. A. Fuhrmann.** Ein in einer besonders konstruierten Mischvorr. erzeugtes homogenes Staub-Luftgemisch wird mit einer Leuchtgasflamme gezündet, die gemischte Flamme gespalten u. Form u. Temp.-Verteilung in der Kohlenstaubexplosionsflamme untersucht. Die Form ist scharf begrenzt, es besteht wie bei Gasflammen ein dunklerer Innenkegel u. hellerer Mantel, etwa 3—7 cm über dem Flammenspalter ist die Höchsttemp. erreicht, die Gesamtlänge ist 20—30 cm. An Flammen einer Gaskohle wird ein rascher Temp.-Anstieg bis zur Höchsttemp. u. langsamer in drei Teilstufen erfolgender Abfall beobachtet. Als Mechanismus der Explosion wird angenommen, daß zunächst pyrogene Zers. u. Rk. der Zers.-Prodd. bis zum Explosionsmaximum, dann wahrscheinlich Wassergasrk., Verbrennung von CO u. Bldg. von W.-Dampf erfolgt. Die größeren Staubteile zeigen langsameren Abbrand, bei den feinsten Staubkorngößen wird Annäherung an die Gasexplosion erzielt. Die maximale Temp. u. die Strömungsgeschwindigkeit nehmen mit zunehmender mittlerer Korngröße ab, die Staub-Luftkonz. zu. Der Vergleich der Temp.-Kurven der Gasexplosionsflamme u. der Staubexplosionsflamme mit zunehmender Teilchengröße läßt erkennen daß es sich um eine kontinuierliche stehende Kohlenstaubexplosionsflamme handelt. — II. *Flamme, Strömungen und Temperatur gemischter Kohlenstaub-Explosionen.* Von **H. Köttgen.** Dem in den Verss. ohne Gas verwendeten Staub-Luftgemisch wird Erdgas oder Leuchtgas zugesetzt. Mit wachsender CH<sub>4</sub>-Konz. sinkt die Staubkonz., da die Flamme sich stets auf die explosionsgünstigste Gesamtkonz. einstellt, die Ausströmungsgeschwindigkeit nimmt mit zunehmender Staubkonz. zu u. entsprechend mit zunehmender CH<sub>4</sub>-Konz. ab. Die Grobstaubkörner gehen wirbelfrei durch die Flamme hindurch, sie haben die längste Verbrennungsdauer u. erlöschen erst an der Flammenspitze; der feinere Staub wird durch die Wirbelung nach außen getragen, er befindet sich stets in Wirbelzonen. Bei hoher CH<sub>4</sub>-Konz. (> 11 Vol.-%) wandert die Wirbelzone infolge gesteigerter Explosionsgeschwindigkeit nach unten; es liegt hier eine den Detonationen analoge Verpuffungswelle vor, die in allen Fällen auftritt, in denen einem CH<sub>4</sub>-Luftgemisch Staub (auch unverbrennbarer) zugesetzt wird. Die Kurven der Temperaturverteilung haben alle ein ausgeprägtes Maximum, davor eine kleine Einbuchtung nach unten u. im abfallenden Zweig zwei Ausbuchtungen nach oben. Durch Vergleich mit der O<sub>2</sub>-C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>-Flamme wird festgestellt, daß der stufenweise Abfall ein besonderes Merkmal der Temp.-Verteilungskurven der Explosionsflammen bildet. Es werden drei Zonen (Innenkegel-, Zwischengas- u. Außenkegelzone) unterschieden u. die Teilrkk. in den einzelnen Zonen betrachtet. Eine wesentliche Rolle spielt der Abbau der entstehenden Prodd. unter katalyt. Wrkg. der intermediären Gebilde OH u. H<sub>2</sub> in der Zwischengaszone. In der Außenkegelzone werden in endothermer Rk. CO u. H<sub>2</sub> gebildet, wodurch sich der starke Temp.-Sturz in dieser Zone erklärt. Die Lage der Explosionszonen bei verschiedenem großem CH<sub>4</sub>-Zusatz wird tabellar. gegeben. (Z. physik. Chem. Abt. A **169**. 388—415. Aug. 1934. Bonn, Univ., Physikal. Inst.)

R. K. MÜLLER.

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

**A. H. Hughes,** *Physikalische Chemie.* Fortschrittsbericht über kolloide Elektrolyte. (Sci. Progr. **29**. 492—99. Jan. 1935. Cambridge, Lab. of Colloid Science.) LESZ.

**May Annetts und Hamilton Lims,** *Die spezifischen Wärmen und Dichten einiger hydrophober Sole.* Man hat die anomalen spezif. Wärmen von manchen Elektrolytlsgg. durch die Erhöhung des Binnendruckes erklärt (ZWICKY, 1926). Ähnliches sollte auch bei kolloiden Lsgg. der Fall sein, deren D. dadurch steigen, deren spezif. Wärme abnehmen würde. — Aber *kolloide Au- u. Cu-Lsgg.* (0,4 g im Liter) zeigen bis auf ca. 0,2% zwischen 25 u. 30° die gleiche spezif. Wärme wie W., der D.-Unterschied ist —4:100 000. Auch eine quantitative Rechnung ergibt, daß Unterschiede der spezif. Wärmen u. der D. nicht zu erwarten sind. (Canad. J. Res. **11**. 665—66. Nov. 1934. Toronto, Ont., Univ., Mc Lenann Lab.)

W. A. ROTH.

**R. M. Joshi,** *Sind flüssige Natriumamalgame kolloidal? Antwort auf die Kritik von Henry E. Bent.* (Vgl. C. **1933**. II. 3820.) Vf. gibt zu, daß alle Beobachtungen an Na-Amalgamen sich unter der Annahme echter Lsgg. deuten lassen, aber die Annahme kolloider Lsgg. erlaubt in vielen Fällen eine einfachere Erklärung. Wenn BENT die Möglichkeit kolloider Verteilung in konz. Amalgamen nicht abstreitet, so behauptet Vf. deren Vorliegen auch in verd. Lsgg. Wegen der großen Lösungswärme ist Na in Hg sicher lyophil. Der stärkste Hinweis auf die kolloidale Natur liegt in der von verschiedenen Autoren beobachteten Zeitabhängigkeit der Viscosität, die nicht von der



Bldg. einer Haut von Rk.-Prodd. mit O<sub>2</sub> oder H<sub>2</sub>O herrühren kann, denn durch Erhitzen wird die Haut zerstört, ist also wahrscheinlich auf die Adsorption von Micellen in der Oberfläche zurückzuführen. Vf. bestreitet, daß die Unterschiede der Eig. verschiedener hergestellter Amalgame auf Verunreinigungen beruhen. — Die Dampfdruckmessungen zwischen 281 u. 378° beweisen nichts für die Theorie der echten Lsg., denn bei diesen Temp. kann starke Peptisation eintreten u. die Amalgame können somit echten Lsgg. ähnlicher werden. Auch die F.-Messungen sind nicht ausschlaggebend, weil der Einfluß der großen Differenz der inneren Drucke von Hg u. Na dem der Micellbldg. entgegenwirkt. Daß die Amalgame krystallin erstarren, ist nach Erfahrungen an Hydrosolen nichts Ungewöhnliches. Die sehr kleine Überführungszahl des Na in Hg kann ebenso gut durch Micellbldg., wie durch geringe Ionisation der Verb. gedeutet werden. (Indian J. Physics Proc. Indian Ass. Cultivat. Sci. 9. 153—59. Nov. 1934. Bombay [Indien], Royal Inst. of Science.)

LECKE.

**S. Liepatoff und S. Preobragenskaja**, *Zur Lehre von den lyophilen Kolloiden*. II. *Zur Kenntnis des Solvationsproblems*. (I. vgl. C. 1934. II. 2813.) Um Aussagen über die Art der Verteilung von Lösungsm. in einem kolloiden Teilchen machen zu können, bestimmen die Vff. an dem System Acetylcellulose in Methylacetat die Viscosität in Abhängigkeit von Konz., Druck u. Temp., den osmot. Druck u. die Lösungswärmen. Die Diskussion der Vers. ergibt die Notwendigkeit, eine chem. von der allgemeinen Solvation zu unterscheiden. Letztere kann mit dem micellaren Bau der der Unters. unterworfenen Fraktionen erklärt werden. (Kolloid-Z. 68. 324—33. Sept. 1934. Moskau.)

ROGOWSKI.

**S. M. Liepatoff und J. Putilowa**, *Zur Lehre von den lyophilen Kolloiden*. III. *Solvation verschiedener Fraktionen der Gelatine*. (II. vgl. vorst. Ref.) Die in der vorst. ref. Arbeit angegebenen Vers. werden auch an Gelatinelsgg. ausgeführt. Es gelangen Lsgg. hoch- u. niederpolymerer Fraktionen zur Unters. Die Ergebnisse sind den an Acetylcellulose erhaltenen analog. Die bei Temp.-Erhöhung statthabende Umwandlung größerer Teilchen in einfachere findet in den hohen Temp.-Koeff. der Viscosität u. des osmot. Druckes ihren Ausdruck. (Kolloid-Z. 69. 73—79. Okt. 1934. Moskau, Lederinst., Lab. f. physik. u. Kolloidchem.)

ROGOWSKI.

**L. W. J. Holleman, H. G. Bungenberg de Jong und R. S. Tjaden Modderman**, *Zur Kenntnis der lyophilen Kolloide*. XXIII. Mitt. *Benetzungs- und Gelatinierungswärme der Gelatine*. (XXI. vgl. C. 1934. II. 2193.) Vff. untersuchen im adiabat. Calorimeter die beim Zusammenbringen von Gelatine mit verschiedenem W.-Geh. u. W. auftretenden Wärmeeffekte. Es ist bekannt, daß bei niedriger Temp. positive, bei höherer negative Wärmeeffekte auftreten; systemat. Unters. fehlten. — Da mit geringter Gelatine Unregelmäßigkeiten auftraten, benutzen Vff. techn. bakteriolog. Gelatine mit ca. 1,7% Asche (zum großen Teil NaCl) ohne weitere Reinigung, die durch Trocknen bei 150° oder bei 50° mit vorgetrockneter Luft auf bestimmten W.-Geh. gebracht wird. Außer bei hohem W.-Geh. u. hoher Temp. sind die Ergebnisse von der Zeit unabhängig, die Präparate sind also in innerem Gleichgewicht. Die Benetzungswärme ist nur wenig vom p<sub>H</sub> abhängig, besonders wenig in der Nähe des isoelekt. Punktes, wo die Hauptmessungen ausgeführt werden. Die spezif. Wärme trockener Gelatine wird zu 0,350 cal/g gefunden. Bei 18° nimmt die integrale (positive) Benetzungswärme pro g Gelatine mit steigendem W.-Geh. stetig ab bis zu einem konstanten Endwert; bei 50° nimmt bei demselben Präparat die Benetzungswärme stärker ab, ist zwischen ca. 0,15 u. 0,5 g W. (stets auf 1 g trockener Gelatine bezogen) negativ u. bei noch höheren W.-Gehh. genau so groß wie bei 18°. Die Verdünnungswärme 1—2%ig. Sole kann nur sehr unerheblich sein. — Bei hohem W.-Geh. u. 50° ist die Wärmetönung davon abhängig, wie lange das feuchte Präparat auf hoher Temp. vor der Messung gehalten wurde; offenbar spielt sich ein sehr langsam verlaufender wärmeverbrauchender Vorgang ab (u. a. Schmelzung). — Die differentiellen Benetzungswärmen (im wesentlichen wohl Hydratationswärme) sind für Gelatine mit bis zu 0,05 g W. bei 18° konstant, u. zwar 3,24 kcal/Mol W.; bemerkenswerterweise ist diese Zahl von EGGERT u. REITSTOETTER (Z. physik. Chem. 123 [1923]. 363) auch bei anderen Kolloiden (u. vielen Salzen) gefunden worden. Mit steigendem W.-Geh. fällt die differentielle Benetzungswärme linear, um bei ca. 0,5 g Null zu werden. Bei 50° macht sich die Rk. mit negativer Wärmetönung sehr deutlich bemerkbar. Zwischen 0 u. 0,18 g W. u. 18—50° bzw. 0 u. 0,23 g W. u. 16—30° sind die differentiellen Benetzungswärmen ziemlich temperaturunabhängig. Die totale Benetzungswärme wird extrapolator. zu 36,5 cal/g Gelatine gefunden. Ein Raummodell gibt die Funktion zwischen den drei



Variablen Temp., W.-Geh. u. Wärmeeffekt wieder. — Bei höheren W.-Gehh. werden die Wärmetönungen temperaturabhängig, wofür ein sehr langsam verlaufender u. daher nur unvollständig erfassbarer „Gelatinerungs“-Vorgang mit eigener Wärmetönung verantwortlich gemacht wird. Die „Gelatinerungswärme“ (ca. 12 cal/g) macht sich zwischen den Grenzen 0,18 g W. bei 50° u. ca. 0,6 g W. bei 16° bemerkbar. Makroskop. ist jedoch nur zwischen 23 u. 31° Gelatinierung bemerkbar (unter 23° Suspension gequollener Gelatinekörner, über 31° starke Solbldg.), in diesem Intervall ist auch die Temp./Wärmetönungskurve merklich steiler, ohne jedoch wie bei einem wahren Schmelzvorgang senkrecht zu sein. — Die Wärmeeffekte beruhen wahrscheinlich nicht nur auf einer Veränderung der Solvathülle, sondern auf einem tiefergehenden, noch unbekanntem Umbau der Micellen. So ist auch die Temp.-Abhängigkeit der opt. Drehung (SMITH, J. Amer. chem. Soc. **41** [1919]. 135) sehr ähnlich der der Wärmetönungen; weiter erfährt das Röntgenspektrogramm in diesem Bereich charakterist. Änderungen (KATZ, C. **1932**. II. 2830). — Demnach scheint es, als ob die Einw. von W. auf Gelatine in einer Hydratation u. einer Gelatinierung besteht, welche letztere den „Schmelzvorgang“ mit umfaßt u. nur in einem eng umschriebenen Intervall von Temp. u. W.-Geh. auftritt. (Kolloid-Beih. **40**. 211—40. 15/11. 1934.)

LECKE.

**D. Jordan Lloyd** und **T. Moran**, *Druck und Wasserverhältnisse von Proteinen. I. Isoelektrische Gelatinegele*. Druck, Temp. u. die Anfangskonz. des Gels gereinigter isoelektr. Gelatine wurden untersucht u. die Abhängigkeit des Wassergeh. von Druck, Temp.- u. Konz.-Änderungen bestimmt. Auf die Ergebnisse wurde die thermodynam. Gleichung von KATZ (Kolloid-Beih. **9** [1917]. 1) angewandt. Das an den Gelatinemoll. anhaftende W. wird nach dem Grad der Wirksamkeit u. Resistenz in 2 verschiedene Typen eingeteilt u. dazu die Art der Haftkräfte diskutiert. Die Widersprüche der experimentellen Ergebnisse zu den Arbeiten von POSNJAK (Kolloid-Beih. **3** [1912]. 417) werden auf Unterschiede der untersuchten Gelatinen zurückgeführt. (Proc. Roy. Soc., London. Ser. A. **147**. 382—95. 15/11. 1934.)

DÄHLMANN.

**Wo. Ostwald** und **R. Riedel**, *Beiträge zur Kolloidchemie der Metalleisen. I. Das Dipolmoment von Metallseifen. (Zur Kenntnis der Rolle von Dielektrizitätskonstante, Polarisation und Dipolmoment in kolloiden Systemen. XI.)* (X. vgl. C. **1932**. II. 848.) Wie eine Literaturübersicht zeigt, sind bisher die meisten Arbeiten über die Eig. von Lsgg. der homologen fettsauren Salze an den Alkalisalzen durchgeführt. Die bisher wenig untersuchten (Erdalkali-, Leicht- u. Schwer-) „Metalleisen“ sind wegen ihrer Schwerlöslichkeit in W. u. Löslichkeit in organ. Lösungsm., z. B. Bzl., besonders interessant, weil sie sich trotz ihres typ. heteropolaren Baus unter starker Lyosorption mit Medien niedriger DE. leicht in wenig leitende, typ. kolloidale, gelatinierende Lsgg. überführen lassen, in denen durch DE.-Messungen gut die Polarisation u. das Dipolmoment bestimmbar sind. — Die Metalleisen sind wegen der starken Solvolyse u. Adsorption von Metallsalzen sehr schwer rein zu gewinnen; die auf üblichem Wege hergestellten Al-Salze enthalten alle Überschub an Metall, was auf unvermeidbare Beimengung von Salz zurückzuführen ist. Am besten stöchiometr. zusammengesetzt erwies sich Al-Palmitat, bei Al-Butyrat, -Valerat, -Myristat u. -Stearat ist das Verhältnis Al: Fettsäure angenähert 1,5:3, so daß bemerkenswerte Analogie zu den (allerdings noch umstrittenen) sauren Alkalisalzen besteht. Die Mg- u. Cd-Seifen sind gut definiert. — Die Löslichkeiten der Seifen in Bzl. sind sehr verschieden; Al-Propionat u. Cd-Palmitat sind unl., Cd- u. Mg-Stearat sl., die anderen leichter. Die Palmitate von Al, Cd, Mg u. die Stearate von Cd, Mg sind h. zu etwa 10% l., beim Abkühlen tritt Koagulation u. Synärese ein. — Zur Messung der DE. wurde die Schwebungsmethode durch Angleichung zweier Schwingungskreise mit Meß- u. Vergleichskondensator benutzt, die Ergebnisse an den festen Seifen u. den Bzl.-Lsgg. werden in Tabellen u. Kurven wiedergegeben. Die dielektr. Polarisation der festen Al-Seifen ist eine direkte lineare Funktion der Kettenlänge der Fettsäure. Die Polarisation in Lsg. nimmt mit der Konz. nicht linear ab; die Brechungsexponenten (np) der Lsgg. steigen bei den Alkalisalzen linear mit der Konz., wobei die aus der Konz.-Abhängigkeit extrapolierten Brechungsexponenten der reinen Al-Seifen mit Mol.-Geww. oberhalb ca. 300 umgekehrt proportional der C-Atomzahl der Fettsäure abnehmen, also ein ganz ähnliches Verh. zeigen, wie die von GALLAY (C. **1932**. I. 915) untersuchten polymeren Indene u. Styrole. — Zur Berechnung der Mol.-Polarisation u. des Dipolmoments werden die D.D. aller Präparate bestimmt, wobei festgestellt wurde, daß die D. in der homologen Reihe abfällt; Oleate (bis auf das Mg-Salz) zeigen geringere D. als die Stearate. — Die Gesamtpolarisation der Al-Seifen steigt linear mit der C-Zahl der Fettsäure, nur das Oleat



zeigt niedrigere Werte, auch das Laurat u. Myristat haben etwas zu kleine Gesamtpolarisation. Die Refraktionspolarisation der Al-Seifen in Lsg. ist jedoch streng linear, während in der Kurve der Dipolmomente wieder das Laurat u. Myristat etwas aus der Geraden herausfallen. Die absol. Werte der Dipolmomente liegen zwischen 3 u.  $6 \times 10^{-18}$  elektrostat. Einheiten, sind also für spontan in kolloidale Lsg. übergehende heteropolare Stoffe als unerwartet klein zu bezeichnen, aber ähnlich den bei polymeren Ionen u. Styrolen beobachteten. Bemerkenswert ist der Gang der Werte mit dem Mol.-Gew., der auch bei den freien Fettsäuren, nicht aber bei Stoffen mit Gruppenmomenten auftritt. Bei der Deutung des Ganges der Dipolmomente muß die Möglichkeit der Änderung des Abstandes oder der Anzahl der Ladungen mit steigender Kettenlänge berücksichtigt werden, daneben der Einfluß der Assoziation mit partieller Absättigung u. mit dem Auftreten induzierter Momente; endlich der Einfluß der Solvatation. Wie weit die Assoziation der Fettsäurereste innerhalb der Moll., auf die man aus der nichtstöchiometr. Zus. schließen kann, eine Rolle spielt, ist noch ungeklärt. (Kolloid-Z. 69. 185—99. Nov. 1934.) LECKE.

**David R. Briggs**, *Physikochemische Untersuchungen an Lösungen von Gummi arabicum*. Die Leitfähigkeit von durch mehrfaches Umfällen aus angesäuerter Lsg. mit A. u. Elektrolyse gereinigter Arabinsäure zeigt ein Maximum bei hoher Verdünnung, während die Leitfähigkeits-Verdünnungskurven der Alkali- u. Erdalkalisalze den bei Seifen erhaltenen im Typus ähnlich sind, aber ein Minimum erst bei ca. 0,0025 Äquivalent/l aufweisen (gegenüber ca. 0,1 Äquivalent/l bei Seifen). Die Leitfähigkeit ist etwas, beim Ca-Salz jedoch bedeutend kleiner als der Beweglichkeit der Kationen entspricht. Das Leitfähigkeitsminimum der Salze kann durch Überlagerung der Abnahme der Aggregation u. damit der Oberflächenladung u. der Beteiligung der Micellen am Elektrizitätstransport über die Dissoziationszunahme mit der Verdünnung gedeutet werden. An der größeren Leitfähigkeit bei höheren Konz. kann aber auch die Oberflächenleitfähigkeit der einander berührenden Teilchen beteiligt sein; endlich muß noch die Konz.-Abhängigkeit der Ionenbeweglichkeiten berücksichtigt werden, die sich um so ausgeprägter bemerkbar machen muß, je verschiedener die Beweglichkeiten der beteiligten Ionen sind. Unter dieser Annahme wird die Abflachung des Minimums in der Reihenfolge K-Na-Li verständlich u. ebenso das Verschwinden des Minimums beim Strychninsalz. Bezieht man die Leitfähigkeit der Säure auf den aus der  $H^+$ -Konz. errechneten dissoziierten Anteil, so weist auch die Leitfähigkeits-Verdünnungskurve der Säure ein Minimum bei 0,0025 Äquivalent/l auf, das noch ausgeprägter als das bei den Salzen ist. — Der Dissoziationsgrad der Säure in Abhängigkeit von der Konz. weist ein Maximum auf; das Schwächerwerden der Arabinsäure bei hohen Verdünnungen kann man auf eine leicht eintretende reversible Peptisation zurückführen, die, wie auch sonst bei kolloiden Säuren beobachtet, von einer Abschwächung des sauren Charakters begleitet ist. — Die Neutralisationskurve einer nicht zu verd. Arabinsäure zeigt einen ähnlichen Verlauf wie die ziemlich starker einbas. Säuren; entweder sind also alle sauren Gruppen so weit voneinander entfernt, daß gegenseitige Beeinflussung nicht möglich ist, oder die Dissoziationskonstanten der einzelnen Gruppen sind gleichmäßig über das ganze Puffergebiet der Säure verteilt. Da die Dissoziations-, „Konstante“ mit fortschreitender Neutralisation abnimmt, ist letztere Annahme wahrscheinlicher. Der Äquivalenzpunkt selbst liegt bei  $pH = 7,0$  u. ist von der Konz. unabhängig; er entspricht etwa  $85 \times 10^{-5}$  Äquivalent/g Säure. Die Neutralisation scheint äußerst rasch zu verlaufen, so daß alle sauren Gruppen an der Oberfläche der Micellen liegen müssen, u. nicht anhydriert sein können. (J. phys. Chem. 38. 867—81. Okt. 1934. Chicago [Ill.], The Otho S. A. Sprague Memorial Inst. u. Dep. of Pathology d. Univ. Chicago.) LECKE.

**M. Lipetz und M. Rimskaja**, *Zur Physikochemie der Benetzungerscheinungen und Flotationsprozesse*. Teil XIII. *Methode der Benetzungsisothermen in ihrer Anwendung zur quantitativen Charakteristik der Wirkung von Flotoreagenzien an Mineraloberflächen*. (XII. vgl. C. 1934. II. 2199.) Mit Hilfe der in den früheren Arbeiten geschilderten Methode der Aufnahme von Benetzungsisothermen untersuchen Vff. quantitativ die Vorgänge bei der Flotation verschiedener Minerale u. ihren Chemismus. — Reines ZnS zeigt starke Benetzungshysterese u. ist an u. für sich hydrophob, Oxydation (Berührung mit Luft) macht es aber hydrophil. Da Zn-Xanthat ziemlich l. ist u. sl.  $Zn(OH)_2$  vor dem Angriff der Xanthate schützt, hydrophobisieren diese kaum. KCN hydrophilisiert xanthathaltiges ZnS wegen Bldg. des sl.  $Zn(CN)_2$  schwach, bei Ggw. des für sich unwirksamen  $ZnSO_4$  jedoch stärker. Wegen Entfernung des  $Zn(OH)_2$  hydrophobisiert Xanthat in saurer Lsg. stärker. Die Aktivierung des ZnS durch  $CuSO_4$  beruht auf der



Bldg. des leicht flotierbaren CuS durch doppelten Umsatz, die drückende Wrkg. von KCN vor der Behandlung mit Xanthat auf der Auflösung des CuS. Nach Behandlung mit Xanthat ist KCN unwirksam, da das gebildete Cu-Xanthat nicht angegriffen werden kann. — Smithsonit ( $ZnCO_3$ ) ist hydrophil u. bleibt es auch bei der Behandlung mit Xanthat (sowohl vor wie nach Sulfidierung); Aktivierung nach Sulfidierung mit  $CuSO_4$  wirkt wie bei ZnS. Fettsäuren sind für nichtsulfidierten Smithsonit gute Sammler. — Pyrit wird durch Oxydation hydrophil, ist aber rein hydrophob; Heptylsäure ist ein guter Sammler. Xanthate ergeben nur instabile Hydrophobisierung des oxidierten Pyrits; in saurer Lsg. ist die Wrkg. besser wegen Entfernung hydrophiler schützender Eisenoxydhydrate.  $Ca(OH)_2$  u. KCN drücken wegen Bldg. hydrophiler Hydroxyde bzw. Fe-Cyankomplexe. — Alle untersuchten Vorgänge werden in Benetzungsisothermen dargestellt, aus denen die optimalen Reagenskonz. entnommen werden können. (Kolloid-Z. 68. 82—89. Juli 1934. Moskau, Forschungsinst. f. Nicht-eisenmetalle, Lab. f. Physikochemie der Flotationsprozesse.) LECKE.

**R. Loman** und **N. P. Zwickler**, *Die Gültigkeit der Antonowschen Regel für die Grenzfläche fest-flüssig und die darauf beruhende Messung der Oberflächenspannung fester Stoffe*. Die ANTONOWSche Regel, wonach die Grenzflächenspannung zweier nicht oder wenig mischbarer Medien gleich ist der Differenz der Oberflächenspannungen, soll nach NELLENSTEYN u. ROODENBURG (C. 1933. I. 3062) auch anwendbar sein, wenn ein Medium fest ist. Die bei zwei fl. Medien durch die Orientierung der Moll. in der Grenzfläche auftretenden Störungen sind nicht vorhanden, wenn eine Fläche fest ist, denn letztere wird sicher nicht durch die Fl. verändert, während die polaren Anteile der Fl. von der Grenzfläche weggedrängt werden, weil die nichtpolaren eine niedrigere Oberflächenspannung hervorrufen. Ob die ANTONOWSche Regel auch auf die Grenzfläche fest-fl. zutrifft, kann experimentell durch Messung der Grenzflächenspannung (d. h. der Randwinkel mit der Fl.) mit verschiedenen Fl. nachgeprüft werden, indem die Randwinkel verschiedener Fl. auf derselben Fläche in direkter Beziehung zur Oberflächenspannung der Fl. stehen müssen. — Vff. beschreiben ausführlich die angewandte Meßmethodik u. die Resultate der Randwinkelmessungen von W. u. Hg mit Mineralflächen, aus denen sie auf strenge Gültigkeit der ANTONOWSchen Regel schließen. Da einerseits Randwinkel bei W. z. T. wegen Veränderung der Oberfläche (Eindringen etc.) mit der Zeit veränderlich sind u. unter  $40^\circ$  überhaupt schwer zu messen sind, andererseits die Oberflächenspannung von Hg nur recht ungenau bekannt ist, ist von vornherein eine ziemlich große Fehlerbreite anzunehmen. Die aus den Randwinkeln mit W. u. Hg berechneten Oberflächenspannungen von ca. 45 Mineralien liegen jedoch innerhalb dieser Fehlergrenze, so daß umgekehrt eine Berechnung der Oberflächenspannung des Hg aus dem Randwinkel eines Minerals mit ihm u. mit W. möglich ist. — Die Art der Behandlung der festen Oberflächen kann eine große Rolle spielen u. erhebliche Störungen verursachen. (Physica 1. 1181—1201. Dez. 1934. Delft, Techn.-physikal. Lab.) LECKE.

**Lars W. Oeholm**, *Die Diffusion des Magnesium- und des Cadmiumsulfats*. Die Messungen von DAVIES (C. 1933. II. 683) werden einer krit. Prüfung unterzogen. Die von DAVIES auf opt. Wege erhaltenen Diffusionskoeff. der Elektrolyte stimmen mit den nach anderen Methoden gefundenen Werten nicht überein. Auch aus der elektr. Leitfähigkeit, dem Dissoziationsgrad u. der inneren Reibung der verd. Lsgg. von  $MgSO_4$  u.  $CdSO_4$  kann man darauf schließen, daß die Diffusionskoeff. beider Salze in verd. Lsg. ungefähr gleich sein müssen. Die Fehlerquellen u. der Anwendungsbereich der opt. Methode werden erörtert. (Finska Kemistsamfund. Medd. 43. 55—66. 1934. Helsingfors, Univ., Physik.-chem. Lab. [Orig.: schwed.; Ausz.: dtsch.]) R. K. MÜLLER.

**Arne Tiselius**, *Die Diffusion von Wasser in einem Zeolithkrystall. Ein Beitrag zur Frage der Beweglichkeit adsorbierter Moleküle*. (Vgl. C. 1934. II. 2197). Teilweise ausführlichere Wiedergabe der C. 1934. II. 560 ref. Arbeit. Es werden Isobaren für die Sorption von W. an Heulandit bei 12,84 u. 4,57 mm Hg aufgenommen u. die Abhängigkeit der Doppelbrechung u. des Auslöschungswinkels vom W.-Geh. untersucht. Die Diffusion ist n. zur Spaltebene (010) sehr klein. Bei der Diffusion in der Spaltebene (010) ist die Diffusionskonstante  $D$  stark abhängig von der Konz., sie erreicht bei einer bestimmten Konz. ein Maximum, der Anstieg von  $D$  mit der Temp. ist bei verschiedenen Konz. etwa gleich ( $D_{46^\circ}/D_{20^\circ}$  im Mittel 1,8). Bei verschiedenen Heulanditvork. wird  $D_{201}$  bei  $20^\circ$  u. einer Konz. von 15% ziemlich gleichmäßig in der Größenordnung von  $3 \cdot 10^{-7}$  qcm/sec gefunden, die minimale Diffusion wird stets n. zu (001) festgestellt. Die starke Richtungsabhängigkeit der Diffusion läßt sich auf Grund der



bisherigen Strukturunters. an Zeolithkrystallen vielleicht mit der Richtung der Gitterkanäle oder mit einer Richtungsabhängigkeit des Abstandes zwischen sukzessiven sorbierenden Gitterstellen erklären. Auch für die Konz.-Abhängigkeit von  $D$  versucht Vf. eine Erklärung zu geben durch den Hinweis darauf, daß die einfache Diffusionsgleichung mit konz.-unabhängiger Konstante nur in idealen Lsgg. Gültigkeit beanspruchen kann, während bei der Sorption in Zeolithkrystallen andere Isothermen vorliegen, außerdem ist die Aktivierungsenergie wahrscheinlich für kleine relative Besetzungsdichten konz.-abhängig. (Z. physik. Chem. Abt. A. 169. 425—58. 1934. Upsala, Univ., Physik.-chem. Inst.) R. K. MÜLLER.

P. Rehbinder, N. Kalinowskaja und Hel. Michailowa, *Oberflächenreibung und Adsorption an Metallen*. Vff. untersuchen die „Schmierbarkeit“ (Triboisothermen) von Metallen, indem sie die Reibungskraft bei relativ langsamer Bewegung zweier polierter Platten desselben Metalls gegeneinander bei Ggw. von W., p-Toluidin, Stearinsäure u. Vaselineöl messen, die angenähert gleich der stat. Reibung ist, wenn Dispergierung des Metalls vermieden ist. Es ergibt sich, daß die Schmierfähigkeit von W. bei Cu, Al, Mg, Sn sehr gering ist; Vaselineöl hat nur bei Al eine gute schmierende Wrkg. (Tribooanomalie des Al). Amine in wss. Lsg. u. in Vaselineöl u. Stearinsäure in Vaselineöl setzen die Reibung zwischen Cu herab, erhöhen aber die zwischen Al. Bemerkenswert ist, daß die Schmierbarkeit von Al-Cu-Legierungen so zwischen der der reinen Metalle liegt, daß die Reibung von Cu mit 5% Al von der Ggw. der drei letztgenannten Agenzien gänzlich unbeeinflußt bleibt. Die Abhängigkeit der Schmierbarkeit von der Konz. an Stearinsäure bzw. Amin in W. oder Vaselineöl ähnelt stark den Adsorptionssisothermen. — Die Tribooanomalie des Al wird darauf zurückgeführt, daß an der Oberfläche des Al im Gegensatz zu den n. Metallen die unpolare Seite der Schmiermittelmoll. adsorbiert wird, wodurch die polaren Enden einander berühren, u. so die Reibung erhöhen. (Acta physicochim. U. R. S. S. 1. 22—26. 1934. Moskau, Forschungsinst. f. Nichteisenmetalle, Lab. f. physikal. Chemie d. Grenzflächenerscheinungen.) LECKE.

Liu-Sheng T'Sai und Hung-Ao Yü, *Untersuchungen über die Adsorption aus Lösungen*. II. Die Adsorption der Styphninsäure durch aktivierte Zuckerkohle. (I. vgl. C. 1935. I. 210.) Der Charakter der Adsorptionssisotherme der Styphninsäure bei ihrer Adsorption an Zuckerkohle ist derselbe wie der der Pikrinsäure (l. c.). Die Kurve setzt sich aus fünf, die LANGMUIRSche Adsorptionsgleichung für sich befolgenden Teilen zusammen. — Aus den Sättigungswerten folgt, daß ein an der Kohle adsorbiertes Styphninsäuremol. etwa den doppelt so großen Raum wie ein Pikrinsäuremol. beansprucht. (J. Chin. chem. Soc. 2. 193—97. Sept. 1934.) ROGOWSKI.

Sydney H. Bell und James C. Philip, *Die Benetzungswärmen verschieden intensiv aktivierter Holzkohlen und ihre Beziehung zur Adsorptionsfähigkeit und zum Festhaltevermögen*. Zuckerkohle u. Birkenholzkohle werden bei Temp. zwischen 700 u. 900° verschieden lange aktiviert, u. die Benetzungswärmen bei der Benetzung mit Methylalkohol, A. oder Bzl. entweder dilatometr. oder calorimetr. bestimmt. Diese Ergebnisse werden verglichen mit der jeweiligen Adsorptionsfähigkeit u. dem Festhaltevermögen, worunter hier die Menge fest adsorbierten Dampfes verstanden wird, die sich aus der ursprünglich mit Dampf gesätt. Kohle durch Behandlung in strömender Luft nicht mehr abtreiben läßt. Es zeigt sich auch hier, daß die Benetzungswärme mit der Aktivierungsdauer zunimmt. Für mittlere Grade der Aktivierung ist sie der Adsorptionsfähigkeit u. dem Festhaltevermögen ungefähr proportional, läßt sich aber allgemein besser mit dem letzteren in Beziehung bringen. Die adsorbierende Kraft (der Zuckerkohle) ist ebenfalls von der Aktivierungsdauer abhängig, sie sinkt, wenn über die erhitzte Kohle nur kurze Zeit Luft geleitet wird, u. wird besser nach einer länger dauernden derartigen Behandlung. Es ist diese länger (über 15 Stdn. u. mehr) ausgedehnte Aktivierung auch die Voraussetzung für die wirksame Adsorption von Substanzen wie Naphthalinsulfonsäure oder Methylenblau aus ihrem wss. Lsgg. (J. chem. Soc. London 1934. 1164—69. Aug. London, Imperial College.) ROGOWSKI.

## B. Anorganische Chemie.

Peter W. Schenk, *Über das Schwefelmonoxyd*. IV. Die Oxydation des Schwefels. (III. vgl. C. 1934. I. 1466.) Die Annahme, daß der größte Teil des bei der Verbrennung von S entstehenden SO vor Verlassen des h. Rk.-Raumes zerfällt, führte dazu, zur Erhöhung der Strömungsgeschwindigkeit der Verbrennungsgase S in einer evakuierten Apparatur zu verbrennen. In dem waagerechten Schenkel eines rechtwinklig gebogenen



Verbrennungsrohres wird geschmolzener S mit  $O_2$  zur Entzündung gebracht. In einer mit fl. Luft gekühlten Falle kondensiert sich  $SO$ . Die Ausbeute an  $SO$  wächst mit abnehmendem Druck, doch unterhalb 5 mm erlischt die Flamme. Maximale Ausbeute bei 5 mm Druck 40%  $SO$ . Die aus Spektroskop. Daten berechneten Gleichgewichtskonstanten der Rk.:  $2SO = S_2 + O_2$  (vgl. MONTGOMERY u. KASSEL, C. 1934. II. 2362) stimmen mit dem experimentellen Befund des Vf. überein. (Z. anorg. allg. Chem. 220. 268—72. 17/11. 1934. Frankfurt a. Main, Anorgan. Abteilung des Chem. Inst.)

RONGE.

**Robert M. Chapin**, *Der Einfluß der Wasserstoffionenkonzentration auf den Zerfall der Hypohalogenite*. Vf. führt Unterss. aus, um den Einfluß der H-Ionenkonz. auf den Zerfall der Hypohalogenite genauer definieren zu können. Die analyt. Methoden zur Best. von Hypohalogenit, Halogenit u. Halogenat werden ausführlich beschrieben. Zur Aufrechterhaltung eines bestimmten  $p_H$  der zu untersuchenden Lsgg. werden entsprechende Puffer in die Lsgg. gegeben, die nur  $OH^-$ , Phosphat- u. Sulfationen, sowie H- u. K-Kationen enthalten. Phosphat wird dabei nur in 0,25 mol-Konz. angewandt, damit Nebenwrkkg. vermieden werden. Bei einem  $p_H = 10$  beschleunigen Acetat, Borat u. Carbonat den Zerfall von Hypochlorit. Außer einer merklichen Stabilität in stark sauren Lsgg. wird die größte Stabilität der verd. Hypochloritlsg. bei  $p_H = 13,1$  u. die geringste bei  $p_H = 6,7$  gefunden, für Hypobromit die größte bei  $p_H = 13,4$  u. die geringste bei  $p_H = 7,3$ . Die Stabilität der Hypojoditlsg. wächst mit zunehmender  $OH^-$ -Konz. von  $p_H = 12,5$  bis zur 5-n. KOH-Lsg. Die Bldg. von Chlorat u. Bromat in saurer Lsg. ist eine Rk. 3. Ordnung, die Bldg. der 3 Halogenite u. die Umwandlung in Halogenat in alkal. Lsg. ist 2. Ordnung. (J. Amer. chem. Soc. 56. 2211 bis 15. 8/11. 1934. Washington, D. C., The Biochem. Division. Bureau of Animal Industry, U. S. Depart. of Agriculture.)

GAEDE.

**A. Guyer, A. Bieler und E. Schmid**, *Die Löslichkeit von Alkalichloriden und Alkalinitraten in Ammoniak-Wassergemischen*. Zur Unters. der Löslichkeit von  $NaCl$ ,  $KCl$ ,  $NaNO_3$ ,  $KNO_3$  in fl. wasserhaltigem  $NH_3$  verschiedener Zus. bei verschiedenen Temp. eignet sich ein durch einen Glashahn verschließbares Glasgefäß, das Drucke bis zu 10 at aushält. In einem Gemisch abgewogener Mengen  $NH_3$  u.  $H_2O$  wird eine abgewogene Salzmenge bei der Optimaltemp. (z. B. für  $NaCl$  —10°) gel., bis zur Kristallisation gekühlt u. langsam erwärmt. Die Lösetemp. wird auf einem Normalthermometer abgelesen. Bei stark wasserhaltigen Lsgg., deren Kp. über 0° liegt, werden Salz u. Fl. in einem mit Eis gekühlten Gefäß mehrere Stdn. gerührt. Eine abgewogene Menge bodenkörperfreier Lsg. wird auf  $NH_3$ - u. Salzgeh. analysiert. Resultate: *NaCl*: In dem Intervall —40° bis +25° durchläuft die Löslichkeit in einem  $H_2O$ - $NH_3$ -Gemisch konstanter Zus. als Funktion der Temp. ein Maximum. Der rechte Kurvenast entspricht der Löslichkeit des  $NaCl$ , der linke der Löslichkeit des  $NaCl$ -Pentaammoniakates. Die Verb.-Linie der Maxima mehrerer Kurven, die sich auf Lsgg. verschiedener  $H_2O$ - $NH_3$ -Zus. beziehen, ist die Zers.-Kurve des  $NaCl$ -Pentaammoniakates. Die Löslichkeit bei konstanter Temp. als Funktion der  $NH_3$ - $H_2O$ -Zus. durchläuft ein Minimum, das für alle Temp. bei 60% W.-Geh. u. 17,8%  $NaCl$ -Geh. liegt. *KCl*: Bei +25° u. —15° steigt mit steigendem  $H_2O$ -Geh. die Löslichkeit regelmäßig an. *NaNO\_3* u. *KNO\_3* bei 0°: Minima der Löslichkeit bei 70—72%  $H_2O$ . Maximum für *KNO\_3* bei 12%  $H_2O$ -Geh. *NaNO\_3* ist in reinem fl.  $NH_3$  am leichtesten l. Die Temp.-Abhängigkeit der Löslichkeit beider Salze ist gering. (Helv. chim. Acta 17. 1530—37. 1/12. 1934. Techn.-Chem. Labor. der Eidg. Techn. Hochschule, Zürich.)

RONGE.

**A. Guyer, A. Bieler und E. Schmid**, *Über die Umsetzung von Alkalichloriden mit Calciumnitrat in flüssigem Ammoniak*. (Vgl. vorst. Ref.) Die Unters., ob die Rk.  $Ca(NO_3)_2 + 2NaCl \rightleftharpoons 2NaNO_3 + CaCl_2$  in fl. wasserhaltigem  $NH_3$  infolge Bldg. von in  $NH_3$  wl.  $CaCl_2$ -Octaammoniakat vollständig von links nach rechts verläuft, beginnt mit der Löslichkeitsbest. des Ammoniakates in  $NH_3$ - $H_2O$ -Gemischen verschiedener Zus. bei 0°. Lsgg., hergestellt durch 8-std. Schütteln eines mit Ventil versehenen Stahlrohres, das abgewogene Mengen  $NH_3$  u.  $H_2O$  u. in ein Baumwollsäckchen eingenähtes  $CaCl_2$  enthält, werden auf  $CaCl_2$ -Geh. untersucht. Die Löslichkeit steigt bis zu 25%  $H_2O$ -Geh. sehr langsam (für die Rk. günstiges Gebiet), dann infolge Zers. des Ammoniakates steil an. Dann wird die Löslichkeitsverminderung des  $NaCl$  durch  $NaNO_3$  zwischen 25° u. —35° nach dem vorst. referierten Best.-Verf. für die Löslichkeit von  $NaCl$  untersucht. Sie ist bei 0° größer als bei 25°, die maximale Löslichkeit des  $NaCl$  wird mit steigendem  $NaNO_3$ -Geh. nach tieferen Temp. verschoben. Die Umsetzung  $Ca(NO_3)_2 + NaCl$  erfolgt in einem durch Glasfilterplatte in zwei Räume



geteilten Gefäß von ca. 30 ccm Inhalt mit seitlich angebrachtem Stutzen zur Beschickung des Löseraumes mit  $H_2O$ ,  $Ca(NO_3)_2$  u.  $NaCl$  u. mit Glashahn zur Beschickung mit  $NH_3$  u. zur Entnahme von Proben bodenkörperfreier Lsg. aus dem Filtrierraum. Der App., der Drucke bis zu 10 at aushält, wird bei 0° geschüttelt u. zur Filtration umgekehrt. Aus Gesamtsalzgeh. u.  $Ca^{++}$ -Geh. der Lsg. wird das nicht umgesetzte  $Ca(NO_3)_2$  berechnet. Bis zu 15%  $H_2O$ -Geh. ist die Umsetzung nach einigen Stdn. fast quantitativ, mehr als 20% führt zu einem Gleichgewichtszustand. Beim Kp. des fl.  $NH_3$  ist die Rk. nach ca. 30 Minuten prakt. vollständig infolge der Bldg. des  $NaCl$ -Pentammoniakates, das sich in fl.  $NH_3$  bedeutend rascher als  $NaCl$  auflöst. Die Rk. zwischen  $KCl$  u.  $Ca(NO_3)_2$  verläuft nie vollständig infolge der Schwerlöslichkeit von  $KCl$  in fl.  $NH_3$ , einerseits u. von  $KNO_3$  in einem  $NH_3$ - $H_2O$ -Gemisch, dessen  $H_2O$ -Geh. größer oder kleiner als 12% (vgl. vorst. Ref.), andererseits. (Helv. chim. Acta 17. 1538—44. 1/12. 1934.)

RONGE.

**Ragnar Lydén**, *Das Verhalten der Thallohalogenide gegenüber Jodlösungen*. Es wird das molekulare Verhältnis von  $TlCl$  u.  $J_2$  in verschiedenen konz. Lsgg. in Methylalkohol, 96%ig. u. absol. A., n-Propylalkohol, Ä. u. A. + Ä., sowie in gemischter Lsg. mit  $LiCl$  in 96%ig. A., das Verhältnis  $TlBr:J_2$  in Methylalkohol, 96%ig. A., Ä. u. gemischter Lsg. mit  $LiBr$  in 96%ig. A. u. das Verhältnis  $TlJ:J_2$  in 96%ig. A. mit u. ohne  $LiJ$ -Zusatz untersucht. Die  $Tl$ -Halogenide bilden mit  $J_2$  Additionsprodd., die in alkoh. Lsgg. stabil sind, die neben den Additionsprodd. ( $TlCl \cdot J_2$ ,  $TlBr \cdot J_2$ ,  $TlJ \cdot J_2$ ) noch freies  $J_2$  enthalten. Die feste Phase besteht aus unverändertem  $Tl$ -Halogenid, im Falle des  $TlJ$  bei größeren  $J_2$ -Konz. aus  $Tl_3J_4$ . Die größte Löslichkeit liegt in methylalkoh.  $J_2$ -Lsgg. vor, in alkoh. u. noch mehr in propylalkoh. Lsg. ist die Löslichkeit geringer. Auch in Ä. ist die Löslichkeit gering, in A. + Ä. ist die Löslichkeit von  $TlCl$  in Ggw. von  $J_2$  größer als in rein alkoh. Lsg. Bei Zusatz von  $Li$ -Halogeniden bilden sich gelbrot gefärbte Lsgg. (ohne  $Li$ -Halogenid dunkelbraun), die Komplexverb. der Zus.  $LiTlCl_2J_2$  usw. enthalten; durch die Komplexbldg. wird die Löslichkeit der  $Tl$ -Halogenide beträchtlich erhöht. Im Falle des  $TlJ$  werden neben  $LiTlJ_4$  noch  $TlJ_3$  u.  $Tl_3J_4$  gebildet. (Finska Kemistsamfund. Medd. 43. 67—85. 1934. Helsingfors, Univ., Chem. Lab. [Orig.: schwed.]

R. K. MÜLLER.

**Håkon Flood**, *Über die Reaktion zwischen Calciumhydrid und Wasser*. Für den Verlauf der Rk. zwischen  $W$ . u. dem zur  $H_2$ -Entw. u. als Trockenmittel verwendeten  $CaH_2$  werden die Rk.-Gleichungen (1):  $CaH_2 + 2H_2O = Ca(OH)_2 + 2H_2$  u. (2):  $CaH_2 + H_2O = CaO + 2H_2$  in Betracht gezogen. Daß nur Bldg. von 1 Mol  $H_2$  aus 1 Mol  $H_2O$  gemäß (1) anstatt 2 Mol  $H_2$  aus 1 Mol  $H_2O$  gemäß (2) beobachtet wird, wird dadurch erklärt, daß bei genügend tiefen Temp. das neu ankommende  $H_2O$  mit dem nach (2) gebildeten  $CaO$  reagiert nach Gleichung (3):  $CaO + H_2O = Ca(OH)_2$ . Nach (1) wäre  $CaH_2$  als Trockenmittel gleichwertig dem  $CaO$ . Ein Vergleich der aus den Wärmetönungen mit Hilfe der NERNSTschen Formel berechneten  $H_2O$ -Dampfdrucke bei verschiedenen Temp. für die Rk. (2) u. (3) zeigt, daß  $CaH_2$  bei allen Temp. eine viel intensivere Trocknung bewirken müßte als  $CaO$ , da  $Ca(OH)_2$  in Ggw. von  $CaH_2$  bei keiner Temp. stabil ist. Nur der geringe  $H_2O$ -Dampfdruck des  $Ca(OH)_2$  bei Zimmertemp. läßt die  $W$ -Abspaltung prakt. unendlich langsam verlaufen. Das für Rk. (2) günstige Temp.-Gebiet wird durch Erhitzen einer gewogenen Menge  $BaCl_2 \cdot 2H_2O$  mit  $CaH_2$  in einem U-Rohr u. Messen der entwickelten  $H_2$ -Menge ermittelt. Das  $CaH_2$  ist mit einer  $CaO$ -Schicht bedeckt, um eine unmittelbare Berührung von  $BaCl_2 \cdot 2H_2O$  u.  $CaH_2$  zu verhüten. Beobachtet wird die Gasentwicklungsgeschwindigkeit in Abhängigkeit von der Temp. Ein glatter Rk.-Verlauf nach (2) findet erst oberhalb 350° statt. Der erwartete Zusammenhang zwischen Rk.-Geschwindigkeit u.  $W$ -Dampfdruck des  $Ca(OH)_2$  wird bestätigt. Oberhalb 350° findet also eine weit intensivere Trocknung mit  $CaH_2$  statt als bei tieferer Temp. (Kong. Norske Vidensk. Selsk. Forhandl. 7. 66—69. 10/11. 1934. Inst. for Uorganisk Kjemii, Norges Tekniske Høiskole.)

RONGE.

**P. Jucaitis**, *Über die Zusammensetzung und Konstitution der Alkalialuminate*. (Sind die Aluminate Hydroxoverbindungen?) Bei den Unters. der Gleichgewichte  $Al_2O_3$ - $Na_2O$  bzw.  $K_2O$ - $H_2O$  ist die Formel der hyroskop. u.  $CO_2$ -empfindlichen Bodenkörper, die Alkali u.  $W$ . hartnäckig festhalten, durch direkte Analyse nicht zu ermitteln. Die Werte für den  $W$ -Geh. sind in allen Fällen schwankend. Vf. erzielt bedeutend bessere Resultate nach der Restmethode von SCHREINEMAKERS. Reines kristallisiertes  $Al(OH)_3$ ,  $NaOH$  bzw.  $KOH$  in Stangen u. ausgekochtes dest.  $W$ . werden in erforderlichen Mengen in Kölbchen gebracht, von denen einige 3 Monate lang bei 30°



ständig, andere nur ein- bis zweimal wöchentlich geschüttelt werden. Der Bodenkörper wird 1—2 Wochen bei 30° absitzen gelassen. Überstehende Lsgg. sowie Reste werden analysiert. Resultate: *Mono-K-Aluminat*: Die Verb.-Linien der Lsg.- u. Restpunkte schneiden sich bei  $1 \text{ Al}_2\text{O}_3 : 1 \text{ K}_2\text{O} : 2,94 \text{ H}_2\text{O}$ . *Mono-Na-Aluminat*:  $1 \text{ Al}_2\text{O}_3 : 1 \text{ Na}_2\text{O} : 2,43 \text{ H}_2\text{O}$ . Geschüttelte Vers.-Ansätze unterscheiden sich nicht von den nicht geschüttelten. *Tri-Na-Aluminat*: Wegen des geringen  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Geh. müssen besonders reine Präparate unter besonderen Vorsichtsmaßregeln zusammengebracht werden. Die Gleichgewichtseinstellung erfolgt äußerst langsam, die Lsgg. sind gegen Temp.-Schwankungen sehr empfindlich. Die Auswertung einiger genauer (18—20-n. NaOH, 6 Monate Wartezeit) u. einiger ungenauer (20—22,5-n. NaOH, Wartezeit weniger als ein Monat) Einstellungen ergab:  $1 \text{ Al}_2\text{O}_3 : 3 \text{ Na}_2\text{O} : 6 \text{ H}_2\text{O}$ . An Präparaten, die mehrere Monate im Vakuumexsiccator getrocknet waren, wurden die Formeln der Monoaluminat bestätigt. Die vollständige W.-Abgabe von Mono-Na-Aluminat u. Mono-K-Aluminat bei 102° bzw. 370° läßt vermuten, daß echte Salze u. keine Hydroxoverb. vorliegen. Das Tri-Na-Aluminat, das bei 450° noch ca.  $1,7 \text{ H}_2\text{O}$  festhält, könnte als Oxo-Hydroxoverb.  $\text{Na}[\text{OAl}(\text{OH})_4]_3 \cdot \text{Na}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$  gedeutet werden. (Z. anorg. allg. Chem. 220. 257—67. 17/11. 1934. Dotnuva (Litauen), Chem. Labor. der landwirtschaftl. Hochschule.)

RONGE.

**Carlo Padovani und Simone Bayan**, *Versuche, Eisenoxyde mit Gemischen von Kohlenoxyd und Wasserstoff zu reduzieren*. PADOVANI u. FRANCHETTI hatten (IX. Internat. Kongreß, Madrid 1934) gefunden, daß FeO bei abwechselnder Red. u. Oxydation inaktiv wird u. sich höher oxydiert, u. daß sich das reduzierte Fe mit  $\text{CH}_4$  carburiert u. ebenfalls inaktiv wird. Die bisherigen Arbeiten über die Systeme Eisenoxyde +  $\text{H}_2$  bzw. CO werden besprochen. Die rein thermodynam. Behandlung des Problems (Unters. der Endzustände u. des Zusammenhanges der Gleichgewichtskonstanten) hilft für die Praxis, wo abwechselnd Red. u. Oxydation eintritt, wenig; wichtig ist der Einfluß der Kontaktzeit. — Vff. benutzen bei 950° im  $\text{N}_2$ -Strom erhitzten Siderit von Val Trompia (47,1% FeO, 28,8%  $\text{CO}_2$ , 2,8% MnO, 1,5% CaO, 18,2%  $\text{SiO}_2$ ) u. Gemische von  $2 (\text{H}_2) : 1 (\text{CO})$ ; sie arbeiten bei 830—880°. Der Gasraum im Ofen ist etwa doppelt so groß wie der vom Eisenoxyd (140 g) eingenommene. Die Analysenmethode gibt die vom Eisenoxyd in jedem Augenblick abgegebene O-Menge.

Bei 20 l pro Stde. u. ca. 850° wird das reduzierende Gasgemisch vollkommen oxydiert, bis 14 l Gas über das FeO gestrichen sind, dann tritt CO in steigender Menge aus; die CO-Menge wird von 28 l Gasdurchtritt an konstant. Der Verlauf der Rk. wird an Hand zahlreicher Kurven diskutiert. — Wenn etwa 60% des O vom FeO abgegeben sind, tritt eine Richtungsänderung der Kurve (geringere Red. des FeO) ein u. zwar sinkt der Oxydationsgrad von ( $\text{H}_2$ ) stärker als der von (CO), die bis ca. 15 l beide 100% betragen: von 30 l an wird nur 28% des  $\text{H}_2$  u. 43% des CO oxydiert. Der Abfall tritt plötzlich ein, wenn 45% des disponiblen O in FeO verbraucht sind: krit. Punkt, wo die „Kontaktzeit“  $2\frac{1}{4}$  Sek. beträgt. Aber diese Zeit hängt von der Strömungsgeschwindigkeit ab, während der Betrag von 45% des disponiblen O konstant bleibt. Vff. erklären das durch die Annahme, daß eine bestimmte Oxydationsstufe besonders aktiv ist. Das Verhältnis zwischen den oxydierten Mengen  $\text{H}_2$  u. CO im späteren Verlauf des Verf. hängt von der Strömungsgeschwindigkeit ab. — Läßt man Luft über das feste Reduktionsprod. streichen, so wird der  $\text{O}_2$  quantitativ absorbiert. (Ann. Chim. applicata 24. 394—409. Aug. 1934. Mailand, R. Politecn., Inst. f. technol. Chem.)

W. A. ROTH.

**A. G. Barbieri**, *Über die Zwischenverbindungen zwischen Ferrocyaniden und Ferroamminen*. Während ein Ersatz des (CN) im Komplex  $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$  durch  $\text{NH}_3$  oder organ. Basen, wie  $\text{CH}_3\text{NH}_2$ , Pyridin usw. auf direktem Wege nicht möglich ist, gelingt die Rk. mit  $\alpha, \alpha'$ -Dipyridyl ( $\text{C}_{10}\text{H}_8\text{N}_2$ , im folgenden = Dp) u. mit o-Phenanthrolin ( $\text{C}_{12}\text{H}_8\text{N}_2$  = Ph). Durch Einw. von KCN im Überschuß auf  $\text{FeDp}_3 \cdot \text{Br}_2 \cdot 6 \text{ H}_2\text{O}$  (in möglichst wenig k. W. gel.) wird ein carminroter kristalliner Nd. erhalten, der beim Trocknen im Vakuum Dp verliert u. in nadelförmige rotviolette Krystalle der Zus.  $[\text{FeDp}_2(\text{CN})_2] \cdot 3 \text{ H}_2\text{O}$  übergeht; diese sind in W. unl., in A. mit ähnlicher Farbe wie  $\text{KMnO}_4$  l. Bei längerer Einw. von konz. KCN-Lsg. in der Wärme liefern sie  $\text{K}_2[\text{FeDp}(\text{CN})_4] \cdot 3 \text{ H}_2\text{O}$ , das in orangebraunen, in W. mit orangeroter Farbe l., in A. unl. Prismen kristallisiert. Hieraus wird durch Zusatz einer Mineralsäure  $\text{H}_2[\text{FeDp}(\text{CN})_4] \cdot 2 \text{ H}_2\text{O}$  in Form eines gelben kristallinen Pulvers erhalten, das in Alkalien mit orangeroter Farbe gel. wird. — In analoger Weise entsteht bei Einw. von KCN auf  $[\text{FePh}_2] \text{Br}_2 \cdot 7 \text{ H}_2\text{O}$  in wss. Lsg.  $[\text{FePh}_2(\text{CN})_2] \cdot 3 \text{ H}_2\text{O}$  in schwarzvioletten Krystallen, in A. mit violetter Farbe, in



Aceton mit indigoblauer Farbe l.; bei weiterer Einw. von KCN auf die konz. u. mit Chlf. von freiem Ph befreite Mutterlauge scheidet sich langsam ein in schönen Prismen krystallisierender Nd. der Zus.  $K_2[FePh(CN)_5] \cdot 2 H_2O$  aus. — Die neuen Verbb. sind diamagnet. mit WEISSschen Magnetonzahlen von 1,8—2,8. (Atti R. Accad. naz. Lincei, Rend. [6] 20. 273—78. 1934. Bologna, Landw. Hochsch., Chem. Lab.) R. K. Mü.

**Wilhelm Biltz**, *Zur Hydrothermalsynthese einiger Carbonate*. (Nach Versuchen von Alfred Lemke.) Das für die Elemente Cd, Ca, Sr, Ba brauchbare Verf. von BOURGEOIS (C. R. hebdom. Séances Acad. Sci. 103 [1886]. 1088), das auf der Einw. von aus Harnstoff entwickelter  $CO_2$  unter Druck auf die betreffenden Chloridlsgg. beruht, wird modifiziert u. zur Darst. folgender krystallisierter Carbonate benutzt:  $CdCO_3$ ,  $SrCO_3$ ,  $BaCO_3$ ,  $MnCO_3$ ,  $FeCO_3$ ,  $CoCO_3$ ,  $PbCO_3$ ,  $2 PbCO_3 \cdot Pb(OH)_2$  (Hydrocerussit). Um die Ausscheidung der Carbonate bei möglichst hohem Druck u. hoher Temp., die der Ausbildg. großer Krystalle günstig sind, stattfinden zu lassen, wird die Chloridlsg. vor dem Erhitzen im Bombenrohr stark angesäuert. Die Krystallbildg. wird dadurch verschoben, bis die Säure durch das aus Harnstoff entwickelte  $NH_3$  neutralisiert ist. Bldg. höherer Oxyde wird bei Mn u. Co durch Hydroxylaminchloridzusatz verhindert. Durch magnet. Scheidung werden Eisenspat u. Oxyduloxyd getrennt. Die gegen  $HNO_3$  beständigen Mangan- u. Kobaltspatkrystalle werden durch Erwärmen mit starker  $HNO_3$  von Verunreinigungen befreit. Ein nach BOURGEOIS hergestelltes Gemisch von Bleicarbonat (Cerussit) u. Hydrocerussit, das durch Einw. von Harnstoff auf essigsäure Bleiacetat-Bleioxyd-Lsg. unter Druck entsteht, wird durch Schlämmen in seine Bestandteile zerlegt. Ausbeute bei Mn, Fe, Co höchstens 15%. Die D.D. werden pyknometr. bestimmt u. sind mit den aus röntgenograph. Messungen resultierenden Werten in den raumchem. Tabellen des Buches „Raumchemie der festen Stoffe“ (Leipzig, 1934) verwertet worden. (Z. anorg. allg. Chem. 220. 312—16. 17/11. 1934. Hannover, Techn. Hochschule. Göttingen Univ.)

RONGE.

**G. Scagliarini und M. Ragno**, *Der Einfluß der Temperatur auf die Bildung der Additionsverbindungen*. (Vgl. C. 1930. I. 2895.) Durch Behandlung von konz.  $CoCl_2$ -Lsg. mit starkem Überschuß an Pyridin (Py) u. etwa eintägiges Stehenlassen bei 70—80° wird an Stelle der in der Kälte entstehenden Verb.  $CoCl_2 \cdot 4 Py$  in homogenen, schön ausgebildeten kleinen rotvioletten Krystallen  $CoCl_2 \cdot 2 Py$  (ll. in W., weniger l. in A., unl. in Ä.) erhalten, analog u. mit gleichen Eig.  $CoBr_2 \cdot 2 Py$ . Co-, Ni- u. Fe-Rhodanid bilden mit Hexamethylentetramin (Hmt) statt der in der Kälte entstehenden Verbb.  $Me(SCN)_2 \cdot 4 H_2O \cdot 2 Hmt$  bei 80° Verbb. der Zus.  $Me(SCN)_2 \cdot 4 H_2O \cdot Hmt$ , tafelförmige, Krystalle von kanariengelber (Fe), dunkelgranatrotter (Co) bzw. smaragdgrüner (Ni) Farbe. Aus den Komplexverbb.  $CoCl_2 \cdot 10 H_2O \cdot 2 Hmt$ ,  $CoBr_2 \cdot 10 H_2O \cdot 2 Hmt$  u.  $NiCl_2 \cdot 10 H_2O \cdot 2 Hmt$  entstehen, wenn die Lsgg. mehrere Stdn. auf 70—80° gehalten werden, die entsprechenden Tetrahydrate  $MeX_2 \cdot 4 H_2O \cdot 2 Hmt$  als rosafarbene bzw. (Ni-Salz) hellgrüne Krystalle, l. in W., weniger l. in A., unl. in Ä. (Atti R. Accad. naz. Lincei, Rend. [6] 20. 278—82. 1934. Messina, Univ., Inst. f. pharm. Chemie.) R. K. Mü.

**R. Scholder und K. Pattock**, *Über die Addition von Phosphorwasserstoff an Cu(I)- und Silberhalogenid*. Entgegen der Annahme, daß nur Verbb. mit Molekülgitter mit  $PH_3$  Additionsverbb. bilden könnten, wurden  $PH_3$ -Verbb. der in Gittern des Zinkblendetyps krystallisierenden Salze  $CuCl$ ,  $CuBr$ ,  $CuJ$ ,  $AgJ$  dargestellt. Arbeiten in alkoh. Lsg. begünstigt wegen erhöhter Löslichkeit des  $PH_3$  in A. im Vergleich zu W. die Rk.:  $CuX + PH_3 \rightarrow CuX \cdot PH_3$ . Phosphidbildg. bei der Einw. von  $PH_3$  auf Halogenid wird durch Kühlung verhindert. —  $CuCl \cdot PH_3$ : 1. Verf.: Frisch dargestelltes  $CuCl$  wird in einem Gemisch von A. u. konz.  $HCl$  gel., u. bei  $-15^\circ$  wird von  $P_2H_4$  gereinigter  $PH_3$  eingeleitet. Ausscheidung weißer Krystalle von  $CuCl \cdot PH_3$ . 2. Verf.: In mit  $PH_3$  gesätt. A. läßt man bei 0° unter Einleiten von  $PH_3$  eine alkoh. Lsg. von  $CuCl_2 \cdot 2 H_2O$  eintropfen. Bei gewöhnlicher Temp. entweicht aus der Fällung  $PH_3$  unter Dunkelfärbung der Krystalle infolge Bldg. von  $Cu_3P$ . Beim Einleiten von  $PH_3$  bei  $-18^\circ$  lösen sich die Krystalle, vielleicht unter Bldg. einer  $PH_3$ -reicheren Verb., die stark  $PH_3$ -haltige Lsg. explodiert leicht. —  $CuBr \cdot PH_3$ : Darst. entsprechend wie  $CuCl \cdot PH_3$ , nur bei den Temp. 0° u.  $-10^\circ$ . Geringere Neigung zur Phosphidbildg., aber höhere  $PH_3$ -Tension als das Chlorid. —  $CuJ \cdot 2 PH_3$ : Darst. wie bei Chlorid. Die Analyse des noch feuchten Präparates ergibt ein Verhältnis  $2 PH_3/CuJ < 2/1$  wegen der großen  $PH_3$ -Tension des Jodids. —  $CuJ \cdot PH_3$  konnte nicht dargestellt werden. Durch Umsetzung einer  $CuCl \cdot PH_3$ -Lsg. mit  $KJ$  bei  $-15^\circ$  in stark  $PH_3$ -haltiger Lsg. entsteht ein Nd., der bei 0° abgesaugt die Zus.  $Cu : PH_3 = 1 : 2$  hat. —  $2 AgJ \cdot PH_3$ : In eine alkoh.,  $HJ$ -haltige Lsg. von  $AgJ$  wird bei  $-18^\circ$   $PH_3$  eingeleitet.



Die Zus. des noch feuchten Nd. ist  $\text{AgJ}:\text{PH}_3 = 1:0,5$ . — Von  $\text{AgCl}$  u.  $\text{AgBr}$ , die ein Steinsalzgitter besitzen, konnten keine Additionsverb. hergestellt werden. (Z. anorg. allg. Chem. **220**. 250—56. 17/11. 1934. Halle, Chem. Inst. der Univ.) RONGE.

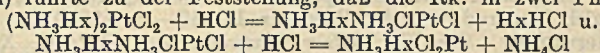
**James I. Hoffman**, *Herstellung von reinem Gallium*. Das Ausgangsprod. enthielt 5% In, 0,1% Pb, Ag, Sn u. Zn. Ihm werden viele andere Metalle absichtlich zugesetzt. Mit Ä. wird die salzsaure Lsg. extrahiert, wobei neben fast allem Ga Mo, Au, Tl u. Fe in die Ä.-Schicht gehen; Au, Tl u. Fe nur in der dreiwertigen Stufe. Die angesäuerte wss. Lsg. wird mit  $\text{H}_2\text{S}$ , das Filtrat mit NaOH gefällt. Das alkal. Filtrat wird elektrolysiert (aus 10-n. NaOH), wobei etwas In u. Pb mit ausgeschieden werden. Das Metall wird durch mehrfache fraktionierte Krystallisation gereinigt, wobei die Krystallform vom Grade der Unterkühlung abhängt. Ein wenig Pt (von den Elektroden) kann im Ga zurückbleiben. Wegen aller Einzelheiten sei auf das Original verwiesen. Der F. des reinsten Metalls (99,999%) ist  $29,780 \pm 0,005^\circ$  (s. auch nachst. Ref.). Die Wiedergewinnung des in den Lsgg. verbleibenden Metalles richtet sich nach der Art der Verunreinigungen. (J. Res. nat. Bur. Standards **13**. 665—72. Nov. 1934. Washington.)

W. A. ROTH.

**Wm. F. Roeser und James I. Hoffman**, *Der Schmelzpunkt von Gallium*. (Vgl. vorst. Ref.) Die Best. von Erhitzungs- u. Abkühlungskurven führt wegen der leichten Unterkühlbarkeit u. geringen Wärmeleitfähigkeit schlecht zum Ziel, denn auch reines Ga läßt sich gut unterkühlen. So wird die Gleichgewichtstemp. direkt mit 5 Cu-Konstantanthermoelementen gemessen (Vergleich mit einem Pt-Widerstandsthermometer). Ggw. von  $\text{Ga}_2\text{O}_3$  erniedrigt den F. nicht, das Oxyd ist also im Metall un. Das Resultat ( $29,780 \pm 0,005^\circ$ ) ist etwas höher als die zuletzt gefundenen (vgl. z. B. C. **1934**. I. 3719, CRAIG u. DRAKE). (J. Res. nat. Bur. Standards **13**. 673—76. Nov. 1934. Washington.)

W. A. ROTH.

**I. I. Tschernjajew und A. S. Ssamssonowa**, *Über ein asymmetrisches Chlorsalz vom Cleve-Typus*. Die Unters. der Einw. von HCl auf die Verb.  $(\text{NH}_3\text{Hx})_2\text{PtCl}_2$  ( $\text{Hx} = \text{Hydroxylamin}$ ) führte zu der Feststellung, daß die Rk. in zwei Phasen verläuft:



Wird die Rk. gerade bis zur Bldg. der gelben Krystalle des Nichtelektrolyten  $\text{NH}_3\text{HxCl}_2\text{Pt}$  geführt, dann abgekühlt u. bis zum nächsten Tage stengelassen, so läßt sich der gelbe Nd. abfiltrieren u. aus dem Filtrat nach Zusatz von Kaliumchloroplatinat rotviolette Krystalle von  $(\text{NH}_3\text{HxNH}_3\text{ClPt})_2\text{PtCl}_4$  von CLEVE-Typ erhalten. — Die Verss. zur Gewinnung der Verb.  $\text{NH}_3\text{HxNH}_3\text{ClPtCl}$  durch Einw. von  $\text{NH}_3$  auf den Nichtelektrolyten führten zu einem Prod., dessen Zus. infolge der sofort einsetzenden Hydrolyse nicht ermittelt werden konnte. Dagegen gelang es durch vorsichtiges Zusetzen von Pyridin die asymm. Verb. vom CLEVE-Typ  $\text{NH}_3\text{HxPyClPtCl}$  in Form von hellgelben Krystallen zu erhalten. (Ann. Inst. Platine Mét. préc. [russ.: Iswestija Instituta po Isutscheniju Platiny i drugich blagorodnych Metallow] Nr. **11**. 39—43. 1933.)

KLEVER.

**I. I. Tschernjajew und N. W. Waldenberg**, *Über die Nitroverbindungen des Platins. XI. Äthylaminverbindungen*. (X. vgl. C. **1931**. II. 831.) Durch Verss. konnte festgestellt werden, daß die Einführung von Äthylamin (Et) in die innere Sphäre der komplexen Pt-Verbb. vollkommen analog dem  $\text{NH}_3$  bzw. Methylamin erfolgt. Bei der Einw. von Et auf  $\text{EnNO}_2\text{ClPt}$  ( $\text{En} = \text{Äthylendiamin}$ ) fällt als Nd. das Dinitrit aus u. in der Lsg. verbleibt die ll. Verb.  $\text{EnNO}_2\text{EtPtCl}$ , welches aus der Lsg. mit einem Mol  $\text{H}_2\text{O}$  auskrystallisiert. Die Leitfähigkeitsbestst. weisen darauf hin, daß es sich um einen Nichtelektrolyten handelt. — Verss. zur Darst. von  $(\text{EnEtNO}_2\text{Pt})_2\text{PtCl}_4$  gelangen nicht. — Durch Chlorierung von  $\text{EnNO}_2\text{EtPtCl}$  konnte die dio. sll. gelbe krystallin. Verb.  $\text{EnNO}_2\text{EtCl}_2\text{PtCl}$  erhalten werden. Die Leitfähigkeitsmessungen weisen auf einen binären Elektrolyten hin. Durch Einw. von KOH auf letztere Verb. wird die entsprechende imidartige Verb.  $\text{EnNO}_2\text{C}_2\text{H}_5\text{NHCl}_2\text{Pt}$  erhalten; mit  $\text{NH}_3$  entsteht  $\text{EnNO}_2\cdot\text{EtClNH}_3\text{PtCl}_2$ . Mit  $\text{NaNO}_2$  bildet sich das Dinitrotriammin  $\text{EnNO}_2\text{ClPtCl}$ . — Durch Einw. von HCl auf  $\text{EnEtNO}_2\text{PtCl}$  wird, wenn auch unter Schwierigkeiten, das Trichlorid  $\text{EnEtCl}_3\text{PtCl}$  erhalten, welches mit NaOH die Imidoverb.  $\text{EnC}_2\text{H}_5\text{NHCl}_2\text{Pt}$  (ll., kurze, rotorange Prismen) ergibt. —  $\text{NH}_3$  ersetzt leicht das eine in der inneren Sphäre befindliche O im Trichlorid unter Bldg. von  $\text{EnEtClNH}_3\text{ClPtCl}_2$  (weiße tafelförmige Krystalle). — Ebenso leicht läßt sich die Nitrogruppe einführen, wodurch ein isomeres Chlorid  $[\text{EnEtPtNO}_2\text{Cl}_3]\text{Cl}$  erhalten wird. Eine dritte isomere Verb. wird bei der Einw. von Et auf  $\text{EnNO}_2\text{Cl}_3\text{Pt}$  als Imid erhalten. Die drei isomeren Chloride



sind besonders durch ihre imidartigen Verb. gekennzeichnet, die sich bei der Einw. von Alkalien ergeben. (Ann. Inst. Platine Mét. préc. [russ.: Iswestija Instituta po Isutscheniju Platiny i drugich blagorodnych Metallo] Nr. 11. 21—32. 1933.) KLEVER.

**I. I. Tschernjajew und T. B. Peisner**, *Über die Nitroverbindungen des Platins*. XII. *Diäthylaminverbindungen*. (XI. vgl. vorst. Ref.) Bei der Einw. von *Diäthylamin* (Dt) auf  $EnNO_2ClPt$  werden weiße Krystalle von  $EnNO_2DiPtCl$  erhalten, welches mit  $Cl_2$  leicht in das vierwertige Triammin  $EnNO_2DiCl_2PtCl$  (gelbe Krystalle) übergeführt werden kann. Die Vers. zur Herst. von Azoverb. gelangen nicht, ebenso die Einführung der Nitrogruppe (durch Ersatz von Cl in der inneren Sphäre des Komplexes) in die Diäthylaminverb. des vierwertigen Pt. (Ann. Inst. Platine Mét. préc. [russ.: Iswestija Instituta po Isutscheniju Platiny i drugich blagorodnych Metallo] Nr. 11. 33—38. 1933.) KLEVER.

**I. I. Tschernjajew und L. J. Henning**, *Über die Nitroverbindungen des Platins*. XIII. *Die Reaktion der Nitrierung*. (XII. vgl. vorst. Ref.) Beim Übergießen von K-Platonitrit mit der doppelten Gewichtsmenge  $HNO_3$  (1,42) wird ein voluminöser Nd. von  $(NO_2 \cdot NO_3)_2PtK_2$  erhalten. Mit weiteren 2 Mol.  $HNO_3$  bildet sich  $(NO_2 \cdot NO_3)_3PtK_2$ . Die Lsg. des Nitronitratates reagiert sauer, was auf eine Hydrolyse schließen läßt. Bei der Auflösung des Nitronitratates in W. fällt nach einigen Tagen ein gelber krystallin. Nd. von  $(NO_2 \cdot NO_3)_2NO_3OHPtK_2$  aus. Bei der Einw. von 10%ig. HCl entsteht  $(NO_2Cl)_3PtK_2$ . — Sowohl mit K-Chloroplatinat, als auch mit dem Mononitrit  $NO_2Cl_2PtK_2$  u. mit  $(NO_2Cl)_2PtK_2$  werden mit  $HNO_3$  Gemische von Nitronitratderiv. erhalten, die aber nicht getrennt werden konnten, während mit der I-REISETsehen Base  $(NH_3)_2Pt(NO_3)_2$  die blaue Verb.  $(NH_3)_4NO_3NOPt(NO_3)_2$  erhalten wird. Dieses Nitronitrat fällt stets gemeinsam mit der ihm isomeren weißen krystallin. prismat. Verb.  $(NH_3)_4(NO_2)_2Pt(NO_3)_2$ . — Weiter wurde festgestellt, daß bei der Einw. einer gesätt.  $NH_4Cl$ -Lsg. auf die komplexen Nitroverb. des Pt der Stickstoff der Nitrogruppe quantitativ freigemacht wird, so daß sich diese Rk. zur *quantitativen Best. des Nitro-N* eignet. (Ann. Inst. Platine Mét. préc. [russ.: Iswestija Instituta po Isutscheniju Platiny i drugich blagorodnych Metallo] Nr. 11. 45—53. 1933.) KLEVER.

**I. I. Tschernjajew**, *Über die Nitroverbindungen des Platins*. XIV. *Stoffbestimmung*. (XIII. vgl. vorst. Ref.) In einer Tabelle werden die Ergebnisse der nachträglich ausgeführten N-Best. der in dieser Arbeitsserie angegebenen Pt-Verb. wiedergegeben. (Ann. Inst. Platine Mét. préc. [russ.: Iswestija Instituta po Isutscheniju Platiny i drugich blagorodnych Metallo] Nr. 11. 61—62. 1933.) KLEVER.

## C. Mineralogische und geologische Chemie.

**F. P. Dwyer und D. P. Mellor**, *Röntgenstrahlstudien an Opalen*. 10 Opalvork. verschiedener Herkunft wurden nach der DEBYE-SCHERRER-Methode geprüft. Die aus h. magmat. Wässern entstandenen Opale zeigen die Linien des Hochcrystalits, in einem Fall die des Tiefquarzes. Die aus Grundwasser gebildeten Opale haben ein amorphes Diagramm mit einer breiten Bande an der Stelle der Hauptlinie des Crystalits. Der amorphe Opal kann durch Erhitzen mit geeigneten Flußmitteln zwischen 700 u. 1000° in Hohercristobalit verwandelt werden; die Beständigkeit der Hochtemp.-Form hängt von der Herst.-Temp. ab; bei 800° gebildeter Hohercristobalit hielt sich über ein halbes Jahr, während ein bei 1500° hergestellter sich beim Abkühlen sofort umwandelte. (J. Proc. Roy. Soc. New-South Wales 68. 47—50. 23/10. 1934. Sydney, Dept. of Chem. Univ.) BÜSSEM.

**L. O. Brockway**, *Die Kristallstruktur von Stannin,  $Cu_2FeSnS_4$* . Aus Laue- u. Schwenkaufnahmen wurde ein 2 Moll. enthaltender tetragonaler Elementarkörper mit den Kanten  $a = 5,46$ ,  $c = 10,725 \text{ \AA}$  ermittelt. Raumgruppe  $D_{2d}^{11}$  ( $J 42 m$ ). 2 Fe in  $000$ ,  $\frac{1}{2} \frac{1}{2} \frac{1}{2}$ ; 2 Sn in  $00 \frac{1}{2}$ ,  $\frac{1}{2} \frac{1}{2} 0$ ; 4 Cu in  $\frac{1}{2} 0 \frac{1}{4}$ ,  $\frac{1}{2} 0 \frac{3}{4}$ ,  $0 \frac{1}{2} \frac{1}{4}$ ,  $0 \frac{1}{2} \frac{3}{4}$ ; 8 S in  $uuv$ ,  $u\bar{u}\bar{v}$ ,  $u + \frac{1}{2}u + \frac{1}{2}v + \frac{1}{2}$ ,  $u + \frac{1}{2} \frac{1}{2} - u \frac{1}{2} - v$ ,  $\bar{u}\bar{u}\bar{v}$ ,  $\bar{u}\bar{u}\bar{v}$ ,  $\frac{1}{2} - u \frac{1}{2} - uv + \frac{1}{2}$ ,  $\frac{1}{2} - uu + \frac{1}{2} \frac{1}{2} - v$ .  $u = 0,245 \pm 0,002$ ;  $v = 0,132 \pm 0,002$ . Die Struktur ist ganz ähnlich wie die von Chalkopyrit, kann aber nicht durch Substitution der Hälfte der Fe-Atome durch Sn-Atome daraus abgeleitet werden. Kürzeste Abstände: Cu—S =  $2,31 \pm 0,03$ ; Fe—S =  $2,36 \pm 0,03$ ; Sn—S =  $2,43 \pm 0,03 \text{ \AA}$ . (Z. Kristallogr., Kristallgeometr., Kristallphysik, Kristallechem. [Abt. A d. Z. Kristallogr., Mineral., Petrogr.] 89. 434—41. Nov. 1934. Pasadena.) SKALIKS.

**Róbert Reichert und János Erdélyi**, *Über die Minerale des Csódi-Berges (Ungarn)*. Die im Andesit des Csódi-Berges vorkommenden Zeolithe (Chabasit, Analcim, Desmin)



u. Kalkspat wurden kristallograph., opt. u. chem. untersucht. (Math. nat. Anz. ung. Akad. Wiss. 51. 425—39. 1934. Budapest, Univ. u. Techn. Hochsch. [Orig.: ung.; Ausz.: dtsh.]) SAILER.

**László Tokody**, *Über einige Mineralien von Lice (Ungarn)*. Halloysit, Malachit, Azurit, Wad u. Psilomelan werden beschrieben. (Math. nat. Anz. ung. Akad. Wiss. 51. 495—99. 1934. Budapest, Techn. Hochsch. [Orig.: ung.; Ausz.: dtsh.]) SAILER.

**Aladár Vendl und Tibor Takáts**, *Untersuchungen über die Verwitterung des Andesits vom Csödiberg (Ungarn)*. (Math. nat. Anz. ung. Akad. Wiss. 50. 589—615. 1934. [Orig.: ung.] — C. 1934. I. 2408.) SAILER.

**Walter B. Jones und T. N. Mc Vay**, *Barytlagerstätten des Sinksdistrikts, Bibb Country, Alabama*. Eine Reihe neu entdeckter Lagerstätten von Baryt werden beschrieben, welche einen lohnenden Abbau versprechen. (Econ. Geol. 29. 761—66. Dez. 1934.) ENSZLIN.

**Viktor Zsivny und László Zombory**, *Berthierit von Kisbánya (Komitat Szatmár. Ungarn)*. (Math. nat. Anz. ung. Akad. Wiss. 51. 506—11. 1934. Budapest, Ungar. National Museum. [Orig.: ung.; Ausz.: dtsh.] — C. 1934. II. 2817.) SAILER.

**Zsigmond Szentpétery**, *Der Diabas des Ortásberges im Bükkgebirge (Ungarn)*. (Vgl. C. 1933. I. 755.) Die Hauptmasse des aufgeschlossenen u. zusammengesetzten Diabas besteht aus dichtem Diabasporphyr, der in den tiefer gelegenen Horizonten grobkörniger wird oder in Diabasgabbro übergeht. Die Carbonschiefer erlitten stärkere Kontaktwrgg.; die Tonschiefer einschlüsse wurden auffallend umgewandelt. Im n.-körnigen Diabas findet man mannigfaltige, richtige schlierenartige Gebilde. (Math. nat. Anz. ung. Akad. Wiss. 50. 530—57. 1934. [Orig.: ung.; Ausz.: dtsh.]) SAILER.

**Tibor Takáts**, *Essexit aus dem Mecsekgebirge (Ungarn)*. Das untersuchte Gestein, makroskop. dunkelgrau, klein- u. gleichmäßigkörnig, erwies sich auf Grund der mineralog. u. chem. Zus. als ein Essexit. Unter den Mineralien wurden beobachtet: Plagioklas, Barkevikit, Titanaugit, Olivin, Nephelin, Sodalith u. accessor. Gemengteile (Apatit, Biotit, Chlorit, Ilmenit u. Magnetit). (Math. nat. Anz. ung. Akad. Wiss. 50. 617—33. 1934. Budapest, Techn. Hochsch. [Orig.: ung.; Ausz.: dtsh.]) SAILER.

**Aladár Vendl**, *Beiträge zur petrographischen Kenntnis der Paläolithen aus dem Bükkgebirge (Ungarn)*. Das untersuchte Material aus der Höhle bei Cserépfalu im Bükkgebirge besteht überwiegend aus verschiedenen Hornsteinen, ferner aus rotem, feinkörnigem Sandstein u. einem mit Chalcedon durchtränktem Mergel. Diese Gesteine stammen aus den paläoz. Schichten des Gebirges. Die Gesteinstypen werden ausführlich beschrieben. (Math. nat. Anz. ung. Akad. Wiss. 50. 573—87. 1934. [Orig.: ung.; Ausz.: dtsh.]) SAILER.

**Róbert Reichert**, *Über den Sphalerit von Sajóháza und Rozsnyó (Kom. Gömör, Oberungarn)*. (Math. nat. Anz. ung. Akad. Wiss. 50. 660—67. 1934. Budapest, Univ. [Orig.: ung.; Ausz.: dtsh.] — C. 1933. I. 1754.) SAILER.

**F. J. Turner und C. O. Hutton**, *Stilpnomelan und verwandte Mineralien als Bestandteile von Schiefem von West Otago, Neu Seeland*. Beschreibung von Stilpnomelan u. Griffithit aus den metamorphen Gesteinen von West Otago. Der Stilpnomelan ist ein stabiles Prod. der schwachen Metamorphose bei Scherstress u. niedriger Temp. unter Mitwrgk. verd. wss. Lsgg. (Geol. Mag. 72. 1—8. Jan. 1935.) ENSZLIN.

**László Tokody**, *Turmalin von Bindtányá*. (Math. nat. Anz. ung. Akad. Wiss. 50. 650—56. 1934. Budapest, Techn. Hochsch. [Orig.: ung.; Ausz.: dtsh.] — C. 1933. II. 686.) SAILER.

**Béla Mauritz**, *Die Zeolithmineralien der Basalte des Balatongebietes (Ungarn)* Inhaltlich ident. mit der C. 1931. II. 3196 ref. Arbeit. (Math. nat. Anz. ung. Akad. Wiss. 50. 635—48. 1934. [Orig.: ung.]) SAILER.

**Frank L. Hess**, *Radium, Uran und Vanadium*. Amerikan. Bericht. Vork. in der Welt (Radiumbäder usw.). Aufarbeitung der Pechblende u. a. (U. S. Dep. Interior. Bur. Mines. Minerals Yearbook 1934. 495—506.) PANGRITZ.

**László Zechmeister, Géza Tóth und Sándor Koch**, *Untersuchung des im Kisceller Tegel vorkommenden fossilen Harzes*. Inhaltlich ident. mit der C. 1934. I. 2732 ref. Arbeit. (Math. nat. Anz. ung. Akad. Wiss. 51. 502—04. 1934. Pécs, Univ. u. Budapest, Ungar. National Museum. [Orig.: ung.; Ausz.: dtsh.]) SAILER.

**Holbrook G. Botset**, *Der Radiumgehalt einiger benachbarter Wässer*. Vf. mißt den Ra.-Geh. natürlicher Wässer. Die Methode liefert genaue Resultate innerhalb einiger % für Konz. bis herab zu  $100 \cdot 10^{-12}$  g Ra pro l. Die Meßergebnisse beziehen sich auf mehrere benachbarte Wässer der Ölfelder des mittleren Kontinents. Es wird eine



Beziehung zwischen dem Ra- u. Ca-Geh. dieser Wässer aufgestellt. Der Ra-Geh. wird als eine bestimmte Eig. eines W. festgestellt. (Physics 5. 276—80. Sept. 1934. Pittsburgh, Pennsylvania.)  
G. SCHMIDT.

## D. Organische Chemie.

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

**Eug. O. K. Verstraete**, *Über die Molekulargröße von kristallisiertem Kohlenstoff-Tetrachlorid und -Tetrabromid sowie von kristallisiertem Äthylendichlorid und -dibromid.* (Vgl. SOHIER, C. 1931. II. 2829, wo abgeleitet wird, daß  $\text{CCl}_{4,\beta}$  u.  $\text{CBr}_{4,\beta}$  im kristallinen Zustand bimolekular sind). Das Gleichgewicht zwischen  $\text{CCl}_4$ - $\text{CBr}_4$ -Mischkrystallen u. der Dampfphase soll bestimmt werden. Der Dampf wird in fl. Luft kondensiert, verdampft, verbrannt u. Br u. Cl potentiometr. titriert. Indessen befindet sich das  $\text{CCl}_4$  fast vollständig in der Dampfphase, so daß die Methode versagt. Also soll die Zus. der Dampfphase aus den Dampfdrucken der Komponenten berechnet werden. Die Dampfdrucke von  $\text{CBr}_4$  werden zwischen 20 u. 40° nach der Mitführungsmethode bestimmt. Sie sind bei —50°, wo  $\text{CCl}_{4,\beta}$  stabil ist, zu klein, um Berechnungen zu gestatten. Da in einem Mischkrystall von analog gebauten Stoffen beide Komponenten den gleichen Polymerisationsgrad haben, hilft der NERNSTSCHE Verteilungssatz nicht, den Polymerisationsgrad festzustellen. Vf. benutzt die empir. Regel von LONGINESCU (absol. F./C D.)<sup>2</sup> = Anzahl der Atome im Mol.  $n$  (1903). Dazu werden die F.F. der beiden Formen von  $\text{CCl}_4$  u.  $\text{CBr}_4$  bestimmt, die der bei tiefen Tempp. stabilen aus Erstarrungskurven von  $\text{CCl}_4$  bzw.  $\text{CBr}_4$  mit  $\text{Chf.}$  u.  $\text{C}_2\text{HCl}_5$  abgeleitet, die ideale Systeme darstellen. Vf. berechnet als F. von  $\text{CCl}_{4,\beta}$  —39,6°, als Umwandlungstemp. —45,0°, als Schmelzwärme der  $\alpha$ -Form bei —22,9° —4,27, der  $\beta$ -Form —10,3 cal/g. Die Werte werden eingehend mit den Literaturwerten verglichen. Für  $\text{CBr}_{4,\beta}$  ist der F. 62°, die Schmelzwärme —8,39 cal/g.

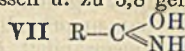
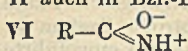
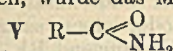
Um die D. zu bestimmen, wird bei  $\text{CBr}_4$  W., bei  $\text{CCl}_4$  38% ig. Schwefelsäure benutzt; Pyknometer aus 16<sup>III</sup>-Glas, um jede Hysterese zu umgehen.  $D_{40}$  von  $\text{CBr}_{4,\beta}$  = 3,356,  $D_{50}$  von  $\text{CBr}_{4,\alpha}$  = 3,103,  $D_{30}$  von  $\text{CCl}_{4,\alpha}$  = 1,764,  $D_{50}$  von  $\text{CCl}_{4,\beta}$  = 1,885. Mit diesen Werten erhält man in der Formel von LONGINESCU für  $n$  8—10. Alle Krystallarten sind also bimolekular, was mit früheren Befunden übereinstimmt; nur für das bei höheren Tempp. stabile  $\text{CBr}_{4,\alpha}$  fanden WEISSENBERG u. MARK (1924 u. 1928) das einfache Formelgewicht. Von *Dibromäthylen* <sub>$\alpha$</sub>  ist  $D_{10}$  2,479, von der  $\beta$ -Form  $D_{30}$  2,501, von *Dichloräthylen* ist  $D_{30}$  1,507.  $n$  ergibt sich daraus für ersteren Stoff zu 8—10 (monomolekular) für  $\text{C}_2\text{H}_2\text{Cl}_2$  10—13, so daß keine Entscheidung möglich ist (wahrscheinlich ebenfalls monomolekular). — Polymorphie ist also kein Beweis für Polymerisation. (Bull. Soc. chim. Belgique 43. 513—44. Nov. 1934. Brüssel, Univ., Lab. f. physik. Chem.)  
W. A. ROTH.

**Jagattaran Dhar**, *Röntgenuntersuchung der Struktur des Dibenzyls.* (Vgl. C. 1934. II. 1586.) Die Gitterkonstanten des Dibenzyls sind:  $a = 12,65$ ,  $b = 6,35$ ,  $c = 7,665$  Å;  $\beta = 116^\circ$ . Raumgruppe  $C_{2h}^5$ . Mit Hilfe visuell geschätzter Intensitätswerte wird als wahrscheinlichste Anordnung eine Struktur ausgerechnet, in der beide Bzl.-Ringe exakt hexagonal sind u. in parallelen Ebenen liegen, die einen Abstand von 0,23 Å voneinander haben. Das eine aliph. C-Atom befindet sich auf der Verlängerungslinie  $L$  der beiden C-Atome 4—1, das andere entsprechend auf  $L'$ . Die Verb.-Linie der beiden aliph. C-Atome schließt mit  $L$  bzw.  $L'$  einen Winkel von  $109^\circ 30'$  ein. Die mit  $L$  u.  $L'$  parallele Achse des Mol. liegt in der  $b$ -Ebene u. schließt mit der  $a$ -Achse des Krystalls einen Winkel von  $32^\circ$  ein; die Ringebene bildet mit der  $b$ -Ebene des Krystalls einen Winkel von  $60^\circ$ . Der C—C-Abstand im Ring ist 1,42 Å, der Abstand der beiden aliph. C-Atome 1,54 Å, der Abstand zwischen aliph. u. arom. C-Atomen 1,48 Å. (Indian J. Physics Proc. Indian Ass. Cultivat. Sci. 9. 1—20. Sept. 1934. Calcutta, Ind. Ass. for the Cult. of Sci.)  
BÜSSEM.

**Ralph W. G. Wyckoff** und **Robert B. Corey**, *Spektrometrische Messungen an Hexamethylentetramin und Harnstoff.* Es wird über Pulver- u. Spektrometernaufnahmen an (Okl) von Hexamethylentetramin u. Harnstoff berichtet. Eine FOURIER-Analyse mit den erhaltenen Intensitätswerten bestätigte die früher angegebenen Atomlagen (Z. physik. Chem. 107 [1923]. 181; C. 1932. I. 1755), die neuen genaueren Atomkoordinaten werden zur Berechnung der  $F$ -Kurven für  $C$ ,  $O$  u.  $N$  benutzt. (Z. Kristallogr., Kristallgeometr., Kristallphysik, Kristallchem. [Abt. A d. Z. Kristallogr., Mineral., Petrogr.] 89. 462—68. Nov. 1934. New York, ROCKEFELLER Inst. for Med. Res.) SKAL.

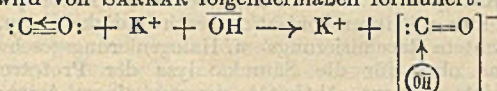


W. D. Kümmler und C. W. Porter, *Dipolmomente und Molekülstruktur von Amidn.* In Dioxanlsg. wurden bei 30° folgende Dipolmomente gemessen: *Acetamid* (I) 3,72, *Monoäthylacetamid* 3,87, *Dimethylacetamid* 3,79, *Diäthylacetamid* (II) 3,72, *Acetimin-äthyläther* (III) 1,33, *p-Nitranilin* (IV) 6,68. Um den Einfluß des Lösungsm. zu bestimmen, wurde das Moment von II auch in Bzl.-Lsg. gemessen u. zu 3,8 gefunden.

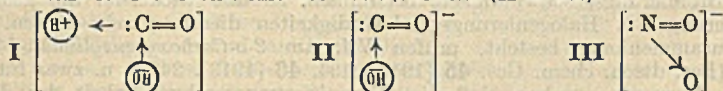


Versucht man, die Momente der Säureamide mit Hilfe der Gruppenmomente zu berechnen, so erhält man viel zu niedrige Werte. Die Abweichung kann nach Vff. nicht durch Induktion erklärt werden, sie kommt vielmehr dadurch zustande, daß die Säureamide aus einem Gemisch der n. Form V u. einer angeregten Form VI mit sehr hohem Dipolmoment bestehen, beide Formen stehen in Resonanz miteinander. Das niedrigere Moment von III spricht dafür, daß nur ein geringer Bruchteil von I in der tautomeren Form VII vorliegt, da sonst das Moment von I beträchtlich kleiner sein müßte als die Momente der disubstituierten Säureamide, bei denen eine Tautomerie  $\text{V} \rightleftharpoons \text{VII}$  nicht mehr möglich ist. Aus dem Dipolmoment von III wird das Moment der C=N-Bindung zu 1,6 berechnet. Da das Moment von IV den berechneten Wert ebenfalls beträchtlich übersteigt, wird auch hier die Existenz angeregter Formen mit hohem Dipolmoment angenommen. (J. Amer. chem. Soc. 56. 2549—54. Dez. 1934. Berkeley, Calif., Univ.) THEILACKER.

P. C. Rây, *Isomorphie und chemische Konstitution. Konstitution von Ameisensäure und Formiaten.* Vf. teilt mit, daß P. B. SARKAR, in Fortsetzung seiner Unterss. über chem. Homologie u. Isomorphie, zu dem Schluß gekommen ist, daß die Unterschiede zwischen den Eigg. der Ameisensäure u. denen der homologen Fettsäuren auf einer besonderen Struktur der Ameisensäure beruhen. Bei der Ameisensäure ist das ionisierbare H-Atom nicht das H-Atom der OH-Gruppe, wie bei den anderen Fettsäuren, sondern das am C-Atom sitzende H-Atom. Die klass. Synthese von Formiaten aus CO u. KOH wird von SARKAR folgendermaßen formuliert:



Das OH-Ion bindet sich koordinativ an die CO-Gruppe, der es eine einwertige Ladung überträgt u. bildet so ein komplexes Anion (Formiation). Das sogenannte 2-wertige C-Atom hat in diesem Anion tatsächlich ein „einsames“ Elektronenpaar. SARKAR konnte zeigen, daß die undissoziierte Ameisensäure u. ihre Ester nicht reduzierend wirken, obwohl sie die Aldehydgruppe enthalten. Es ist das Formiation, das auf Grund der Ggw. eines „einsamen“ Elektronenpaares am C-Atom, die reduzierenden Eigg. hervorruft. Die undissoziierte Säure besitzt nach SARKAR Formel I, u. die Struktur des Formiations ist fast ident. mit der des Nitritions (II u. III). Diese beiden Ionen



sind isoster u. isoelekt. u. sollten als solche isomorphe Beziehungen haben. Obwohl Ba-Formiat wasserfrei u. Ba-Nitrit mit 1 Mol. W. kristallisiert, konnte SARKAR dennoch Mischkristalle darstellen von 1. Ba (Formiat, Nitrit), Ba (Nitrit, Formiat), H<sub>2</sub>O; 2. Sr-Formiat mit Sr-Nitrit; 3. Zn-Formiat mit Zn-Nitrit, obwohl letzteres nicht in freiem Zustand isoliert werden kann; 4. Cd-Formiat mit Cd-Nitrit (geringe Mischbarkeit). Ferner wurden das Doppelsalz Mg(COOH)<sub>2</sub> · 2 Hexamethylentetramin · 10 H<sub>2</sub>O u. das entsprechende Manganosalz dargestellt, die vollkommen isomorph mit den entsprechenden Nitriten von Mg u. Mn sind. (Nature, London 133. 646—47. 1934. Calcutta, Univ. College of Science.) CORTE.

Christopher K. Ingold und Christopher L. Wilson, *Optische Aktivität bei tautomerer Umlagerung.* IV. Vergleich der Racemisierungs- und Bromierungsgeschwindigkeiten eines Ketons. (3. vgl. C. 1934. I. 3722.) Aus den Ergebnissen der Rk.-Kinetik wird oft gefolgert, daß bei der Halogenierung pseudosaurer Ketone der Elementarprozeß, der die gemessene Rk.-Geschwindigkeit bestimmt, die Enolisierung des Ketons ist. In Wirklichkeit zeigt die Rk.-Kinetik natürlich nur, daß die gemessene Geschwindigkeit zu irgendeiner Umwandlung gehört, die dem Angriff des Halogens vorausgeht. Die moderne Theorie der Prototropie gestattet nicht, diese vorhergehende Umwandlung



unter allen Umständen eindeutig mit einer Enolisierung gleichzusetzen, denn es wird angenommen, daß zwischendurch Ionisierung eintritt, so daß die Bedingungen der Katalyse berücksichtigt werden müssen. Am einfachsten ist der Fall bei bas. Katalyse:  $B + H \cdot C \cdot C : O \rightleftharpoons BH + [C : C : O]^- \rightleftharpoons B + C : C \cdot OH$ , wobei die Halogenierungsgeschwindigkeit gleich der Ionisationsgeschwindigkeit ist. Bei Säurekatalyse wird zunächst das ursprüngliche prototrope System in ein Salz oder einen salzartigen Komplex umgewandelt, in dem das neu eingeführte elektr. Feld genügend Rk.-Fähigkeit hinzubringt, um die anschließende Entfernung des tautomerer Protons durch schwache Basen, die für die Ionisation der ursprünglichen prototropen Systeme nicht genügt hätten, zu ermöglichen:  $HB + H \cdot C \cdot C : O \rightleftharpoons H \cdot C \cdot C : O, HB; B' + H \cdot C \cdot C : O, HB \rightleftharpoons B'H + [C : C : O]^-$ ,  $HB \rightleftharpoons B'H + C : C \cdot OH + B$ . Die reaktionsfähige Einheit ist hier das Salz (oder der Komplex), aus dem ein Proton entfernt worden ist; aber dies ist das Prod. zweier aufeinander folgender reversibler Rkk., so daß dessen Bldg.-Geschwindigkeit, von der die Halogenierungsgeschwindigkeit abhängt, sowohl von der Bldg.-Geschwindigkeit des Komplexes oder der Ionisationsgeschwindigkeit, als auch von beiden Prozessen zusammen, beherrscht werden kann. In der 2. Mitt. (C. 1934. I. 3721) ist gezeigt worden, daß die Racemisierungsgeschwindigkeit einer tautomerer Substanz, in der die Asymmetrie- u. Dissoziationszentren ident. waren, gleich der Isomerisierungsgeschwindigkeit ist. Weitere Betrachtung der Racemisationstheorie pseudosaurer Ketone erfordert es, zwischen bas. u. saurer Katalyse zu unterscheiden. Die Prototropie pseudosaurer Systeme bei bas. Katalyse ist durch eine stark unterschiedliche Einstellungsgeschwindigkeit der Gleichgewichte, Pseudoform  $\xrightleftharpoons[\text{langsam}]{\text{schnell}}$  Ion  $\xrightleftharpoons[\text{langsam}]{\text{schnell}}$

aci-Form, charakterisiert. Dies zeigt sich nicht nur in der geringeren Rk.-Geschwindigkeit von Pseudoformen gegenüber den aci-Formen bei der Rk. mit Alkali, sondern auch darin, daß die thermodynam. instabilen aci-Formen oft durch vorsichtige Zugabe von Säuren zu dem Alkalisalz der tautomerer Substanz isoliert werden können. Daraus folgt, daß bei bas. Katalyse die Enolisierungsgeschwindigkeiten pseudosaurer Ketone nahezu ident. sein sollten mit ihren Ionisationsgeschwindigkeiten, u. daß infolgedessen experimentell beobachtete Racemierungs- u. Halogenierungsgeschwindigkeiten gleich sein sollten. — Das oben für die Säurekatalyse der Prototropie von Ketonen gegebene Schema zeigt, daß opt. Aktivität, die von einem Asymmetriezentrum abhängt, das mit dem Sitz der Dissoziation zusammenfällt, beim Entfernen des Protons aus dem Komplex verloren gehen würde, denn das entstehende Deriv. ist entweder das Enol selbst oder ein Komplex des Enols mit der Base. Daraus folgt, daß die Racemisierungsgeschwindigkeit bei Säurekatalyse entweder durch die Bldg. des Komplexes oder durch dessen Ionisation oder auch durch beide Prozesse zusammen bestimmt wird; doch müssen für ein gegebenes Keton u. gegebene Katalysenbedingungen die Rk.-Stadien, die die Racemisierungsgeschwindigkeit bestimmen, dieselben sein wie die, die die Bromierungsgeschwindigkeit bestimmen, so daß wiederum die gemessenen Racemierungs- u. Halogenierungsgeschwindigkeiten dieselben sein sollten. — Ob dieser Zusammenhang besteht, prüfen Vff. am *2-o-Carboxybenzylindan-1-on* von LEUCHS (Ber. dtsh. chem. Ges. 45 [1912]. 194. 46 [1913]. 2425) u. zwar für Säurekatalyse. Vorverss. ergaben, daß die Racemisierungsgeschwindigkeit des d-Ketons durch Lösungsm. u. Katalysatoren deutlich beeinflußt wird, u. daß die Bromierungsgeschwindigkeit des d,l-Ketons eine parallele Veränderung erfährt. In Chlf. u. Eg. war die Racemisierungsgeschwindigkeit des d-Keton äußerst klein, wurde aber in Ggw. von Spuren HBr sehr groß; entsprechend war die Bromierung des d,l-Keton in Chlf. u. Eg. so stark autokatalyt., daß genaue dynam. Messungen unmöglich waren. Zusatz von W. zum Eg. verminderte die katalyt. Wirksamkeit von HBr u. in 90% oder 80%ig. Essigsäure war die Menge HBr, die zur Erreichung einer bequem meßbaren Racemisierungsgeschwindigkeit des d-Ketons zugesetzt werden mußte, beträchtlich größer als die während der Bromierung des d,l-Ketons entstandene; entsprechend war bei der Bromierung des d,l-Ketons in 90% oder 80%ig. wss. Essigsäure in Ggw. von genügend HBr, um eine bequem meßbare Rk.-Geschwindigkeit zu erhalten, der autokatalyt. Effekt, obwohl noch beobachtbar, zu einem untergeordneten Faktor (bzgl. der Rk.-Geschwindigkeit) geworden. Quantitative Verss. in 16-n. Essigsäure bei 25° unter Zusatz steigender Mengen HBr ergaben, daß die Racemierungs- u. die Bromierungsgeschwindigkeiten innerhalb der experimentellen Fehlergrenzen ident. sind. Die Geschwindigkeitskonstanten wachsen nicht linear mit der zugesetzten Menge HBr, sondern kub.



Versuche. 2-*o*-Carboxybenzylindan-1-*on* wurde im wesentlichen nach LEUCHS (l. c.) dargestellt, doch bot die Überführung der Dibenzylmalonsäure in *Indan-2,2'*-*spiroindan-1,1'*-*dion* große Schwierigkeiten. Am vorteilhaftesten erwies sich folgendes Verf.: Dibenzylmalonsäure wurde in Chlf.-Lsg. mit  $\text{PCl}_5$  in ihr Chlorid übergeführt u. nach Abdampfen des Lösungsm. u. des  $\text{POCl}_3$  zur Entfernung des unveränderten  $\text{PCl}_5$  auf  $160^\circ$  erhitzt (15—20 Min.), dann bei  $140^\circ$  wasserfreies  $\text{FeCl}_3$  zugegeben, 4 Stdn. auf  $160^\circ$  erhitzt u. unter erneuter Zugabe von  $\text{FeCl}_3$  weitere 14 Stdn. auf  $160$ — $170^\circ$  erhitzt. Dann wurde unter Evakuieren 2 Stdn. auf  $200$ — $220^\circ$  erhitzt u. anschließend dest.; aus Bzl. F.  $171^\circ$ . Außer den schon von LEUCHS beschriebenen Nebenprodd. wurde bei einem Vers. eine Verb.  $\text{C}_{15}\text{H}_{12}\text{O}$  erhalten, aus Bzl. braungelbe Nadeln, F.  $195$  bis  $205^\circ$ , die kein Dinitrophenylhydrazon gab, aber durch  $\text{CO}_2$  aus der Lsg. in NaOH ausgefällt wurde; sie gibt mit alkoh.  $\text{FeCl}_3$  eine tiefgrüne Färbung u. löst sich in konz.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  tiefgelb. Die Überführung des Spiroketons in die Ketosäure mittels alkoh. NaOH bot keine Schwierigkeiten, doch wurde bei einem Vers., die Säure bei  $110^\circ$  zu trocknen, ein nichtsaures Material erhalten, aus dem durch Umkrystallisieren in Nitromethan eine Verb.  $\text{C}_{17}\text{H}_{12}\text{O}_4$ , Prismen, F.  $278^\circ$ , u. durch Umkrystallisieren aus Nitrobenzol eine Verb.  $(\text{C}_{17}\text{H}_{12}\text{O}_4)_2$ , Blättchen, F.  $285$ — $287^\circ$ , erhalten wurden. Die Spaltung der Säure mit Brucin lieferte opt.-akt. Säure,  $[\alpha]_D^{20} = +59^\circ$ ,  $[\alpha]_D^{20} = +77^\circ$ ,  $[\alpha]_{440}^{20} = +93^\circ$  (Chlf.;  $c = 1,6$ ) u.  $[\alpha]_D^{25} = 50^\circ$  (90%ig. wss. Essigsäure;  $c = 1,33$ ). — Bzgl. der Messungen der Racemisierungs- u. Bromierungsgeschwindigkeiten vgl. Original. (J. chem. Soc. London 1934. 773—77. London, Univ. College.) CORTE.

A. W. Ingersoll und J. R. Little, Löslichkeitsbeziehungen bei optisch-isomeren Salzen. 4. Mitt. Salze der 6,6'-Dinitrodiphensäure, ein neuer Stofftypus zur Spaltung in optische Antipoden. (3. Mitt. vgl. C. 1933. I. 2401.) Da die meisten der gewöhnlich zur Zerlegung rac. Basen dienenden opt.-akt. Säuren verschiedene Mängel aufweisen, untersuchten die Vff. die Brauchbarkeit der opt.-akt. Säuren des orthosubstituierten Diaryltypus zur opt. Spaltung. Die schon von KENNER u. STUBBINGS auf einem anderen Wege (J. chem. Soc. London 119, 593 [1921]) dargestellte d,l-6,6'-Dinitrodiphensäure wurde mit Hilfe von d- $\alpha$ -Phenyläthylamin in Acetonlsg. gespalten. Andererseits wurde das d,l- $\alpha$ -Phenyläthylamin durch Salzbldg. mit d-6,6'-Dinitrodiphensäure in die Antipoden zerlegt. Bei der Vereinigung des l-Amins mit der rac. Säure in Aceton wurde der in der Zahl der denkbaren Salzlöslichkeitsreihen bisher noch nicht beobachtete Fall 3 (vgl. 2. u. 3. Mitt.) verwirklicht: ( $B = \text{Base}$ ,  $A = \text{Säure}$ ) ( $d B d A$  oder  $l B l A$ ) <  $d, l B d, l A$  < ( $d B l A$  oder  $l B d A$ ); hier lassen sich die akt. Formen der Base u. Säure aus Mischungen, die eine oder beide von ihnen in partiell gespaltenen Form enthalten, reinigen. Bei der Kombination derselben Komponenten in 95%ig. A. ergab sich auch der bisher noch nicht gefundene Fall 5. Mit d,l-Amin u. partiell akt. Säure wird der Fall 8 erhalten; die Löslichkeiten in A. bei  $25^\circ$  sind  $d, l B d, l A$  (1,78) <  $d B d, l A$  (2,12) <  $d B d A$  (3,95) <  $d B l A$  (4,74) <  $d, l B d A$  (5,63). Bei Vers. zur Spaltung anderer Basen ergab sich, daß das d,l- $\alpha$ -p-Tolyläthylamin mit der d-Säure in Aceton ein stabiles, partiell rac. Doppelsalz bildet. Die Salze der d-Säure mit d,l- $\alpha$ -p-Methoxyphenyläthylamin sind zur Krystallisation aus Aceton zu leicht l.

Versuche. 2-Brom-3-nitrobenzoesäuremethylester wurde nach CULHANE u. STOUGHTON u. ADAMS (modifiziert) dargestellt. — d,l-6,6'-Dinitrodiphensäuremethylester: 104 g des Br-Nitrobenzoesäureesters wurden bei  $165$ — $175^\circ$  allmählich mit 50 g Cu-Pulver versetzt. Aus Bzl. oder 95%ig. A., F.  $129^\circ$  (unkorr.), Ausbeute 83%. — d,l-6,6'-Dinitrodiphensäure: durch Verseifen des Esters mit Natronlauge in 50%ig. A.; aus Eg., F.  $259^\circ$  (unkorr.), Ausbeute 92%. Spaltung der d,l-6,6'-Dinitrodiphensäure: 16,5 g der rac. Säure wurden in 150 ccm W. mit 6,1 g d- $\alpha$ -Phenyläthylamin vereinigt. Es bildete sich die d- $\alpha$ -Phenyläthylamin-d,l-6,6'-dinitrodiphensäure, die sich durch Krystallisation aus h. W., Methanol oder A. nicht spalten ließ; schwach gelbe Krystalle, aus A., F.  $199^\circ$  (korr.),  $[\alpha]_D^{25} = +1,0^\circ$  (in Methanol). Löslichkeit (immer in g pro 100 g Lösungsm. angegeben) bei  $25^\circ$  in W. 0,90; in 95%ig. A. 2,12; in absol. Methanol 8,17. Die Spaltung in opt. Antipoden wurde mit kochendem Aceton durchgeführt. Das Salz krystallisiert mit 1 Mol Aceton, Drehung  $+140^\circ$ . — d- $\alpha$ -Phenyläthylamin-d-6,6'-dinitrodiphensäure: aus A. in gelblichen Sechsecken, F.  $217$ — $219^\circ$  (korr.). Löslichkeit bei  $25^\circ$ : in W. 0,79; in 95%ig. A. 3,95; in Aceton 0,61. Drehung in absol. Methanol:  $[\alpha]_D^{25} = +157,1^\circ$ ;  $[M]_D = +712^\circ$ . — d-6,6'-Dinitrodiphensäure: aus dem Salz mit verd. HCl. Aus W., F.  $231$ — $231,5^\circ$  (korr.). Drehung: in absol. Methanol  $[\alpha]_D^{25} = +127,0^\circ$ ; in 95%ig. A.  $[\alpha]_D^{27} = +133,7^\circ$ ; in Aceton  $[\alpha]_D^{25} = +132,2^\circ$ . Drehung des Na-Salzes:  $[\alpha]_D^{27} = +233,3^\circ$ . — d- $\alpha$ -Phenyläthylamin-l-6,6'-dinitrodiph-



säure: aus der Mutterlauge der d-Säureverb., aus Aceton, F. 204—205° (korr.). Löslichkeit bei 25°: in W. 0,74; in 95%ig. A. 4,74; in Aceton 13,0. Drehung in Methanol:  $[\alpha]_{D}^{26} = -154,8^{\circ}$ ,  $[M]_{D} = -702^{\circ}$ . Durch Hydrolyse der d- $\alpha$ -Phenyläthylaminverb. läßt sich die l-Säure gewinnen; sie wird zweckmäßig durch Umsatz mit l- $\alpha$ -Phenyläthylamin gereinigt. — l- $\alpha$ -Phenyläthylamin-l-6,6'-dinitrodiphensäure: Drehung in Methanol  $[\alpha]_{D}^{25} = -156,4^{\circ}$ . — l-6,6'-Dinitrodiphensäure: gewonnen wie die d-Säure, F. 229° (korr.). Drehung  $[\alpha]_{D}^{27} = -126,0^{\circ}$ . — d,l- $\alpha$ -Phenyläthylamin-d,l-6,6'-dinitrodiphensäure: aus den Komponenten, aus A., F. 206—208° (korr.). Löslichkeit bei 25°: in W. 0,76; in 95%ig. A. 1,78; in Aceton 1,27. — Spaltung des d,l- $\alpha$ -Phenyläthylamins: beim Vereinigen äquimolarer Mengen d,l-Amin u. d-Säure entstand die d,l- $\alpha$ -Phenyläthylamin-d-6,6'-dinitrodiphensäure, die beim Krystallisieren aus W., A. oder Methanol nicht gespalten wurde. Aus W. Nadeln, F. 207—208°. Löslichkeit bei 25° in W. 0,96 u. in 95%ig. A. 5,63. Drehung in Methanol  $[\alpha]_{D}^{25} = +155,1^{\circ}$ . Die Spaltung gelang auch hier wieder mit h. Aceton. Drehung der erhaltenen opt.-akt. Base:  $+38,3^{\circ}$  u.  $-32,6^{\circ}$ . — d- $\alpha$ -p-Tolyläthylamin-d,l-6,6'-dinitrodiphensäure, durch Vereinigen äquimolarer Mengen der Komponenten in W.; in W., A. u. Aceton trat keine Spaltung ein. Aus Aceton F. 211,5—213° (korr.). — d,l- $\alpha$ -p-Tolyläthylamin-d-6,6'-dinitrodiphensäure, aus Aceton, keine Spaltung, F. 197,5—198°. Partielle Spaltung von d,l-Fenchylamin u. d-Säure erreicht durch Fraktionieren der Verb., die durch Vereinigen äquimolarer Mengen d,l-Fenchylamin u. d-Säure in Aceton entstanden war. (J. Amer. chem. Soc. 56. 2123—26. 1934. Nashville, Tennessee, VANDERBILT Univ., FURMAN Chemical Lab.) WESTPHAL.

P. Bruylants und R. Merckx, Die refraktometrische Konstante der CN-Gruppe. Inhaltlich ident. mit der C. 1935. I. 543 ref. Arbeit. (Bull. Acad. roy. Belgique, Cl. Sci. [5] 19. 1003—16. 1933.) GAEDE.

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

S. C. J. Olivier und A. Ph. Weber, Die Einwirkung von Säuren und Basen auf die beiden Dibromäthane. Nach BURCKHARDT u. COCKER (C. 1931. II. 1996) ist 1,1-Dibromäthan (I) beständig gegen Alkalien, wird aber durch konz. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> leicht hydrolysiert, während 1,2-Dibromäthan (II) durch Alkalilauge leicht verseift wird. Hieraus könnte man schließen, daß die Hydrolyse von I durch H<sup>+</sup> beschleunigt wird. Indessen geht aus Verss. über die Hydrolyse von I u. II durch wss. Aceton u. durch H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> in wss. Aceton bei 60° hervor, daß dies nicht der Fall ist. Bei diesen Verss. ist die Hydrolyse von I zu Acetaldehyd u. von II zu Glykol auch bei 100° Hauptrk. Bei der Einw. von Alkalien auf II tritt die Hydrolyse zugunsten der HBr-Abspaltung fast vollständig zurück; beim Kochen von II mit wss. KOH in Methanol, A. oder Aceton oder beim Behandeln mit wss. methylalkoh. KOH bei 0° entsteht Vinylbromid, das zum Teil in langsamer verlaufender Rk. in Acetylen umgewandelt wird; I reagiert mit KOH ca. 200-mal langsamer als II; beim Kochen von I mit wss.-alkoh. KOH entstehen ebenfalls Vinylbromid u. Acetylen. Aus den Verss. der Vff. geht hervor, daß die Angaben von BURCKHARDT u. COCKER über die Hydrolyse von I u. II durch Säuren u. Alkalien unbegründet sind. (Recueil Trav. chim. Pays-Bas 53 [4] 15). 1087—92. 1934. Wageningen.) OSTERTAG.

S. C. J. Olivier, Über eine auf die Bildung von Doppelbindungen in halogenierten aliphatischen Verbindungen bezügliche Regel. Aus dem Verh. von 1,1- u. 1,2-Dibromäthan bei der HBr-Abspaltung (s. vorst. Ref.) u. aus Literaturangaben läßt sich die Regel ableiten, daß die Abspaltung von Halogenwasserstoff aus aliphat. Halogeniden vorzugsweise in der Richtung verläuft, daß das H-Atom, das an dem mit der größten Anzahl negativer Atome oder Gruppen verbundenen C-Atom steht, zuerst in Rk. tritt. (Recueil Trav. chim. Pays-Bas 53 [4] 15). 1092—96. 1934. Wageningen.) OSTERTAG.

A. Kirmann, Pacaud und H. Dosque, Untersuchungen über die Dichlorpropylene. Über die Allylumlagerung. 3. Mitt. (1. u. 2. vgl. C. 1930. II. 2883. 1932. I. 3407.) In der 1. Mitt. ist gezeigt worden, daß die beiden isomeren Dichlorpropylene, nämlich  $\beta$ -Chlorallylchlorid (I), CHCl:CH·CH<sub>2</sub>Cl, u. Allyldichlorid (II), CH<sub>2</sub>:CH·CHCl<sub>2</sub>, bei der Rk. mit RMgX-Verbb. die Erscheinung der Allylumlagerung aufweisen. II liefert hierbei ein Gemisch von Prodd., welche sich zum Teil von I ableiten. Da aber I ein Gemisch derselben Prodd. gibt, so ist zu vermuten, daß auch eine Umlagerung im Sinne I  $\rightarrow$  II stattfindet. Diese Umlagerungen sind qualitativ in Übereinstimmung mit der Theorie der Synergie (PRÉVOST u. KIRRMANN, C. 1931. II. 214), nicht aber quan-



titativ. Denn in dem aus I erhaltenen Gemisch finden sich mehr von II abgeleitete Prodd. als in dem aus II selbst erhaltenen Gemisch u. umgekehrt. Es liegt also gewissermaßen eine *Strukturumkehrung* vor. Vff. haben neue Verss. ausgeführt, um aufzuklären, ob 1) die sehr wahrscheinliche Wanderung von II nach I, 2) die weniger wahrscheinliche Wanderung von I nach II, 3) die Strukturumkehrung allgemeine Erscheinungen sind. — 1. Rkk. des I: Über doppelte Umsetzungen des I, wobei nur das primär gebundene Cl reagiert, vgl. BERT (C. 1925. II. 1271. 1931. II. 2318). Erhitzt man I mit CaBr<sub>2</sub>, so bildet sich das schon von BERT u. ANDOR (C. 1932. I. 2447) auf anderem Wege dargestellte *β-Chlorallylbromid*. Man erhält mit Na-Acetat das bekannte Acetin, mit CH<sub>3</sub>ONa u. C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>ONa die entsprechenden Äther, mit (C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>NH ein tertiäres Amin. Mit Ag<sub>2</sub>O in wss. Suspension entsteht der bekannte *β-Chlorallylalkohol* u. daneben *β-Chlorallyläther*, (CHCl·CH·CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>O, welcher jedoch nicht rein isoliert wurde. Analog wurden aus Allylbromid ca. 20% *Allyläther* erhalten. Mit Mg in sd. Ä. oder mit Zn-Staub in sd. Aceton reagiert I nicht; mit Mg in Amyläther tritt völlige Zers. ein; mit Na in Tetralin reagiert I heftig, aber nur unter Bldg. von gasförmigen KW-stoffen. *β-Chlorallylbromid* reagiert mit Mg in sd. Ä., aber ein definiertes Prod. konnte nicht isoliert werden. — Rkk. des II: Mit CaJ<sub>2</sub> reagiert II schon in der Kälte unter Bldg. von *β-Chlorallyljodid*. Mit Na-Acetat, C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>ONa, (C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>NH u. Ag<sub>2</sub>O erhält man dieselben Prodd. wie aus I. Mit Ag<sub>2</sub>O bildet sich keine Spur Acrolein, wohl aber etwas I infolge Isomerisierung. Mit C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>ONa u. C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>MgBr erhält man die von BERT (l. c.) aus I dargestellten Verb. — Bei allen Verss. reagiert II viel langsamer als I. Nach 15-std. Kochen mit C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>ONa findet man noch unverändertes II, wogegen I schon nach ca. 4 Stdn. umgesetzt ist. Die unvollständige Einw. von CaJ<sub>2</sub> auf ein Gemisch von I u. II hinterläßt einen Rückstand, welcher an II viel reicher ist als das Ausgangsprod. Auch die Ausbeuten sind mit II viel geringer als mit I. — Die Umsetzung des *β-Chlorallylalkohols* mit PCl<sub>5</sub> ergab keine Spur II, sondern nur I. — Die Rk. des *β-Chlorallyljodids* mit C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>MgBr bei -10° führt zu demselben komplexen Gemisch wie bei I u. *β-Bromallylbromid* (1. u. 2. Mitt.). — Aus den Verss. folgt, daß I die stabilere Struktur ist. In allen obigen Fällen liefert I n. Derivv., während II regelmäßig unter Umlagerung reagiert. Nur bei den Rkk. mit aliph. RMgX-Verb. scheint II teilweise n. zu reagieren u. das sonst stabile I eine teilweise Umlagerung zu erleiden. Die Umlagerung II → I ist somit allgemein, aber für die Strukturumkehrung im Sinne I → II haben obige Verss. kein neues Beispiel ergeben. — Weitere Ausführungen bzgl. der Aktivierung der Doppelbindung im Original.

Versuche. Zur Darst. der Chloride wurde Acrolein mit PCl<sub>5</sub> umgesetzt u. das Rohprod. wiederholt mit Kolonne dest., zuerst unter 70 mm, dann unter at-Druck. Erhalten ca. 32% I u. 16% II. Aus den Rückständen mehrerer Ansätze wurde das bekannte *1,1,3-Trichlorpropan* isoliert; Kp. 143—144°, D.<sup>18</sup> 1,351, n<sub>D</sub><sup>18</sup> = 1,474, M<sub>D</sub> = 30,72 (ber. 30,66). Dieses wurde auch durch Addition von HCl an Acrolein u. Einw. von PCl<sub>5</sub> auf das Rohprod. erhalten. Daneben wurde eine höher sd. Verb. C<sub>6</sub>H<sub>10</sub>OCl<sub>4</sub> isoliert, vielleicht durch Aldolisierung gebildetes *1,1,5-Trichlor-2-[chlormethyl]pentanol-(3)*, CH<sub>2</sub>Cl·CH<sub>2</sub>·CH(OH)·CH(CH<sub>2</sub>Cl)·CHCl<sub>2</sub>; Kp.<sub>19</sub> 135—137°, D.<sup>20</sup> 1,341, n<sub>D</sub><sup>20</sup> = 1,483, M<sub>D</sub> = 51,11 (ber. 50,91). — *3-Methoxy-1-chlorpropen-(1)*, C<sub>4</sub>H<sub>7</sub>OCl. I (weniger gut II) langsam mit CH<sub>3</sub>ONa versetzt, erst schwach erwärmt, dann 4 Stdn. gekocht. Kp. 107—108°, D.<sup>27</sup> 1,032, n<sub>D</sub><sup>27</sup> = 1,431, M<sub>D</sub> = 26,69 (ber. 26,72). — *3-Äthoxy-1-chlorpropen-(1)*, C<sub>6</sub>H<sub>9</sub>OCl. Analog. Kp. 126—127°, D.<sup>16</sup> 1,018, n<sub>D</sub><sup>16</sup> = 1,438, M<sub>D</sub> = 31,34 (ber. 31,06). — *N-Diäthyl-β-chlorallylamin*, C<sub>7</sub>H<sub>14</sub>NCl. I oder II in absol. Ä. mit (C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>NH 20 Tage oder länger stehen gelassen, Filtrat dest. Kp.<sub>17</sub> 57—58°, D.<sup>19</sup> 0,938, n<sub>D</sub><sup>19</sup> = 1,454, M<sub>D</sub> = 42,87 (ber. 42,85). *Pikrat*, C<sub>13</sub>H<sub>7</sub>O<sub>4</sub>N<sub>4</sub>Cl. F. 91°. *Chloroplatinat*, (C<sub>7</sub>H<sub>15</sub>NCl)<sub>2</sub>PtCl<sub>6</sub>, F. 169—170°. — *Essigsäure-β-chlorallylester*, C<sub>6</sub>H<sub>7</sub>O<sub>2</sub>Cl. In Eg. mit Na-Acetat bei 110° (16 Stdn.). Kp.<sub>15</sub> 57°, D.<sup>17</sup> 1,140, n<sub>D</sub><sup>17</sup> = 1,444, M<sub>D</sub> = 31,34 (ber. 31,23). — *β-Chlorallylalkohol*, C<sub>3</sub>H<sub>5</sub>OCl. Aus vorigem mit sd. NaOH. Kp.<sub>14</sub> 57°, D.<sup>17</sup> 1,176, n<sub>D</sub><sup>17</sup> = 1,470, M<sub>D</sub> = 21,94 (ber. 21,98), auf der Haut stark blasenziehend. *Phenylcarbamate*, C<sub>10</sub>H<sub>10</sub>O<sub>2</sub>NCl, aus PAe. scidige Nadeln, F. 75°. — *β-Chlorallyljodid*. Durch 20-std. Schütteln des Gemisches von I u. II mit CaJ<sub>2</sub> u. Dest. Kp.<sub>16</sub> 51°, Kp.<sub>760</sub> 157°, D.<sup>19</sup> 1,983, n<sub>D</sub><sup>19</sup> = 1,504, M<sub>D</sub> = 34,50 (ber. 33,25). — *Essigsäure-β-dichlorpropylester*, CHCl<sub>2</sub>·CH<sub>2</sub>·CH<sub>2</sub>·O·CO·CH<sub>3</sub>. Aus 1,1,3-Trichlorpropan (vgl. oben) in sd. Eg. mit Na-Acetat (30 Stdn.). Kp.<sub>16</sub> 85°, D.<sup>25</sup> 1,250, n<sub>D</sub><sup>25</sup> = 1,445, M<sub>D</sub> = 36,41 (ber. 36,57). — *β-Dichlorpropylalkohol*, C<sub>3</sub>H<sub>2</sub>OCl<sub>2</sub>. Aus vorigem mit sd. 0,2-n. NaOH. Kp.<sub>20</sub> 82—83°, D.<sup>25</sup> 1,316, n<sub>D</sub><sup>25</sup> = 1,467, M<sub>D</sub> = 27,20 (ber. 27,42). (Bull. Soc. chim. France [5] 1. 860—71. 1934. Bordeaux, Fac. des Sciences.)

LINDENBAUM.



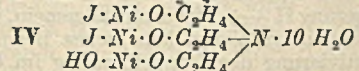
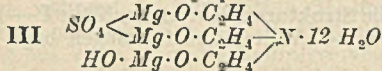
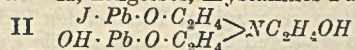
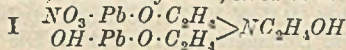
**F. R. Morehouse und O. Maass**, *Die Darstellung und die physikalischen Eigenschaften von aliphatischen Acetylenen*. Die Verbb. werden durch Alkylieren der Na-Acetylde, in  $\text{NH}_3$  gel., dargestellt. Das Dimethylacetylen (Kp. 27,1°) u. das Äthylacetylen (Kp. +8,6°) enthielten keine Diene. Bestimmt werden: *D.*, Oberflächenspannung, Dampfdruck, *F.* (Tabelle u. Kurven). Untersucht werden Methyl-, Äthyl-, Propyl- u. Dimethylacetylen (z. T. Wiederholung aus älteren Arbeiten). Berechnet werden die Verdampfungswärmen. Die Daten werden mit denen der entsprechenden Paraffine u. Olefine verglichen: die Acetylene haben den höchsten *F.*, Symmetrie erhöht den *F.* Von Verbb. mit gleicher C-Zahl haben die Acetylene den höchsten Kp., die höchste krit. Temp. u. die größte molare Verdampfungswärme. Die  $\text{C}\equiv\text{C}$ -Gruppe hat einen ausgesprochen polaren Charakter, darum unterscheiden sich die Acetylene scharf von den anderen aliph. KW-stoffen. Die *Fl.* sind nicht assoziiert. Auffallender Weise hat das symm. Dimethylacetylen beim Kp. eine kleinere Oberflächenspannung als das Äthylacetylen; der Parachor ist zu niedrig. Das Mol.-Vol. beim Kp. ist gegenüber der KOPPSCHEN Regel für Acetylen am meisten zu groß, dann folgen secundum ordinem die unsymm., die Differenz ist am kleinsten beim symm. Dimethylacetylen, das also am meisten „ungesätt.“ ist. (Canad. J. Res. 11. 637—41. Nov. 1934. Montreal, Mc Gill Univ., Phys.-chem. Lab.)

W. A. ROTH.

**Felice Garelli und Angelo Tettamanzi**, *Alkoholysverbindungen aus Triäthanolamin und Salzen zweiwertiger Metalle*. (Vgl. C. 1934. II. 2672.) Als „Alkoholysprodd.“ fassen Vff. die Verbb. auf, die z. B. nach der Gleichung:

$$\text{MeCl}_2 + 2 \text{N}(\text{C}_2\text{H}_5\text{OH})_3 = \text{Cl} \cdot \text{Me} \cdot \text{OC}_2\text{H}_4\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5\text{OH})_2 + \text{N}(\text{C}_2\text{H}_5\text{OH})_3 \cdot \text{HCl}$$

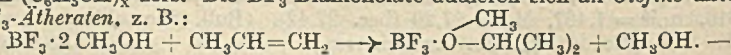
gebildet werden. Nach dieser Methode werden aus vss. Lsgg. der Metallsalze u. reinem Triäthanolamin (Tr;  $\text{OC}_2\text{H}_4\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5\text{OH})_2 = \text{Tr}'$ ) neu dargestellt: *Cl·Cu·Tr'*, hellgrüne, große Krystalle, in k. W. langsam l. (blaue Lsg.). — *Cl·Be·Tr'·4 H\_2O*, weiße homogene Krystalle, in k. W. l. zu opaleszierender Lsg., ebenso in h. W., in A. swl. — (*Cl·Pb·OC\_2H\_4)\_2NC\_2H\_4O·Pb·OH*, stäbchenförmige, weiße Krystalle, in k. W. fast unl., in sd. W. zers. unter Ausscheidung eines hellgelben Nd., in A. swl. — I, schöne, prismat., weiße Krystalle, in k. u. h. W. u. A. wl. — II, hellgelbes, krystallines Pulver,



u. Mk. kleine prismat. homogene Krystalle, in k. u. h. W. u. A. unl. — Durch Einw. von Tr auf  $\text{PbJ}_2$  in feuchtem Zustand (statt in Lsg.): (*J·Pb·O·C\_2H\_4)\_3N*, etwas intensiver gefärbte hellgelbe winzige Krystalle, in k. W. unl., mit h. W. zers., in k. u. h. A. unl. — *Cl·Hg·Tr'*, prismat., weiße Krystalle, in k. W. swl., bei Erhitzen mit W. tritt Schwarzfärbung, bei Erhitzen mit A. Braunfärbung ein. — III, u. Mk. kleine weiße Krystalle. — IV, rotbraunes, krystallines Prod. (Gazz. chim. ital. 64. 474—85. Juli 1934. Turin, Höh. Ing.-Schule, Inst. f. techn. Chemie.)

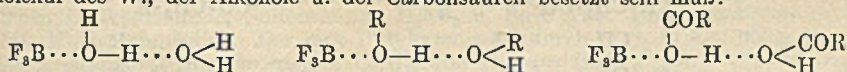
R. K. MÜLLER.

**Hans Meerwein und Wilhelm Pannwitz**, *Die Molekülverbindungen des Borfluorids mit dem Wasser, den Alkoholen und den organischen Säuren*. (Vgl. C. 1933. I. 2384.) Nachzutragen ist, daß das Borfluoriddihydrat (I) auch durch fraktionierte Dest. einer Lsg. von  $\text{B}(\text{OH})_3$  in konz. Flußsäure im Hochvakuum zu gewinnen ist, da folgendes Gleichgewicht besteht:  $\text{BF}_3 \cdot 2 \text{H}_2\text{O} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{B}(\text{OH})_3 + 3 \text{HF}$ . An Propylen addiert sich I nach:  $2 \text{CH}_3\text{CH}=\text{CH}_2 + \text{BF}_3 \cdot 2 \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{BF}_3 \cdot 2 \text{CH}_3\text{CHOHCH}_3$ . — Das durch Einleiten von  $\text{BF}_3$  in I erhaltliche  $\text{BF}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$  (II), D.<sup>15</sup> 1,777, ist wie I eine starke Säure, die Cellulose schon in der Kälte glatt löst. Außer einem Cineol-,  $\text{BF}_3 \cdot \text{H}_2\text{O} \cdot (\text{C}_{10}\text{H}_{18}\text{O})_2$  u. einem Dioxansalz,  $\text{BF}_3 \cdot \text{C}_4\text{H}_8\text{O}_2$ , konnten durch Schütteln einer äth. Lsg. von  $\text{BF}_3$ -Ätherat mit Alkalihydroxyden die Alkalisalze,  $\text{BF}_3 \cdot \text{NaOH}$  u.  $\text{BF}_3 \cdot \text{KOH}$  erhalten werden. — Die  $\text{BF}_3$ -Dialkoholate,  $\text{BF}_3 \cdot 2 \text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ , Kp.<sub>4</sub> 60°, sowie  $\text{BF}_3 \cdot 2 \text{n-C}_4\text{H}_9\text{OH}$  sind, wie Mol.-Gew.-Bestst. zeigten, in 2—3%ig. Lsg. in Nitrobenzol nicht dissoziiert, während  $\text{BF}_3 \cdot 2 \text{CH}_2\text{ClCH}_2\text{OH}$  u. in noch höherem Grade  $\text{BF}_3 \cdot \text{CCl}_2\text{CH}_2\text{OH}$ , F. 40—42°, in die Komponenten zerfallen sind. Die letztere Verb. spaltet beim Erwärmen im Vakuum auf 40—50° quantitativ  $\text{BF}_3$  ab. Es nimmt also die Beständigkeit der  $\text{BF}_3$ -Alkoholate mit zunehmender Acidität der Alkohole ab. Benzylalkohol liefert eine Verb.  $\text{BF}_3 \cdot 2 \text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{OH}$ , welche sich leicht unter Bldg. von I u. einem hochmolekularen KW-stoff ( $\text{C}_2\text{H}_5\text{CH}_2$ )<sub>x</sub> zers. Die  $\text{BF}_3$ -Dialkoholate addieren sich an Olefine unter Bldg. von  $\text{BF}_3$ -Ätheraten, z. B.:



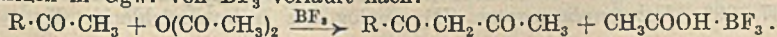


Die  $BF_3$ -Verb. der organ. Säuren (die Zahlen hinter den Kpp. bezeichnen D<sup>20</sup><sub>4</sub> u. nH<sub>2</sub>):  $BF_3 \cdot 2 HCOOH$ , Kp.<sub>11</sub> 43—44°, 1,5145, 1,35720 (21,1°);  $BF_3 \cdot 2 CH_3COOH$ , Kp.<sub>10</sub> 53—54°, 1,3421, 1,36915 (21,1°);  $BF_3 \cdot 2 C_2H_5COOH$ , Kp.<sub>12</sub> 60—60,5°, 1,2283, 1,38070 (21,6°);  $BF_3 \cdot 2 n-C_3H_7COOH$ , Kp.<sub>11</sub> 64°, 1,1506, 1,38840 (21,8°);  $BF_3 \cdot 2 CH_3CH:CHCOOH$ , Kp.<sub>12,5</sub> 81—82° unter teilweiser Zers., zerfallen beim Erwärmen unter n. Druck unter Abgabe von  $BF_3$ . Die *Borfluoridameisensäure* zers. sich langsam schon bei gewöhnlicher Temp. nach:  $BF_3 \cdot 2 HCOOH \rightarrow BF_3 \cdot 2 H_2O + 2 CO$ . Polare oder leicht polarisierbare Gruppen setzen, wenn sie sich in Nachbarschaft zur  $COOH$ -Gruppe befinden, die Stabilität der  $BF_3$ -Verb. herab. Die  $BF_3$ -Benzoessäure u.  $BF_3$ -Phenylsessigsäure (1:1) geben das gesamte  $BF_3$  im Vakuum ab (vgl. auch die  $BF_3$ -Crotonsäure); besonders deutlich ist der Einfluß der polaren Gruppen bei den chlorierten Essigsäuren. Die  $BF_3$ -Verb. der Oxalsäure, Bernsteinsäure u. Maleinsäure wurden aus ihren Lsgg. bzw. Suspensionen in  $BF_3$ -Ätherat durch Einleiten von  $BF_3$  erhalten. Unter schwacher Wärmeentw. entstehen die Molekülverb. 1:1. Die der Bernsteinsäure ist am beständigen. Die Abnahme der Stabilität der Komplexe durch eine zur OH-Gruppe benachbarte polare oder leicht polarisierbare Gruppe gilt für alle Molekülverb. u. dürfte damit zusammenhängen, daß eine bereits stark polarisierte Gruppe (im vorliegenden Falle die OH-Gruppe) weniger leicht polarisierbar ist, als eine nicht oder nur schwach polarisierte, u. daß die Stabilität der Molekülverb. in erster Linie von der Größe der Polarisierbarkeit der sich aneinanderlagernden Moleküle bzw. der in Frage kommenden Atomgruppen abhängt. Durch Einleiten von  $BF_3$  in die fl. Verb.  $BF_3 \cdot 2 RCOOH$  entstehen die festen Verb.  $BF_3 \cdot RCOOH$ :  $BF_3 \cdot CH_3COOH$ , F. 23—24°;  $BF_3 \cdot 2 C_2H_5COOH$ , F. 28—29°;  $BF_3 \cdot n-C_3H_7COOH$ , F. 29—30°;  $BF_3 \cdot CH_3CH:CHCOOH$ , F. 35—36°. Die zuletzt genannte Verb., sowie die fl.  $BF_3 \cdot HCOOH$ , F. —20 bis —21°, zers. sich beim Aufbewahren. Beim Erwärmen spalten die Verb.  $BF_3 \cdot RCOOH$  1 Mol  $BF_3$  unter Bldg. von  $BF_3 \cdot 2 RCOOH$  ab. — Die Stabilität der unzers. dest. Verb.  $BF_3 \cdot 2$  Mol W. bzw. Alkohol bzw. Carbonsäure spricht im Verein mit der koordinativen Vierwertigkeit des B dafür, daß die eine Koordinationsstelle des B durch das Doppelmolekül des W., der Alkohole u. der Carbonsäuren besetzt sein muß:



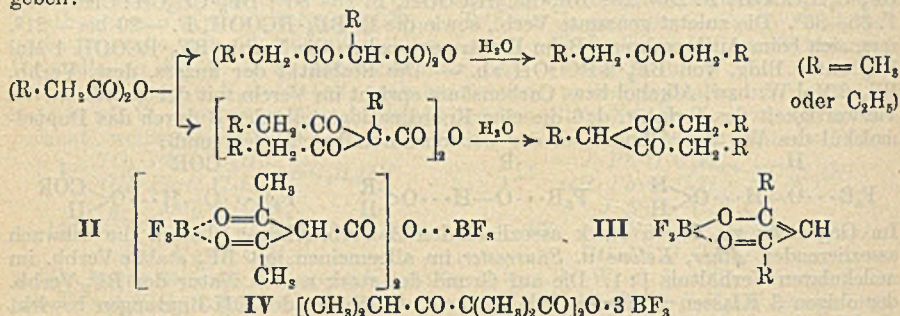
Im Gegensatz zu diesen stark assoziierenden 3 Verb.-Klassen, liefern die schwach assoziierenden *Äther, Ketone u. Säureester* im allgemeinen mit  $BF_3$  stabile Verb. im molekularen Verhältnis 1:1. Die auf Grund der stark sauren Natur der  $BF_3$ -Verb. der obigen 3 Klassen anzunehmende starke Deformation der OH-Bindungen bewirkt eine Herabsetzung der Polarisierbarkeit der Moleküle, welche in der Mol.-Refraktion der Verb. zum Ausdruck kommt (Tabelle); die dort angeführten  $BF_3$ -Verb. der Äther u. des  $N(C_2H_5)_3$  besitzen die Zus. 1:1 u. nicht 1:2, d. Ref.). Abgesehen von dem Wert der Borfluoridameisensäure, sind die Differenzen zwischen der gefundenen u. berechneten Mol.-Refr. der angelagerten Komponente sämtlich negativ, ein Beweis für die Herabsetzung der Polarisierbarkeit durch die Komplexbldg. Weitere Einzelheiten im Original. (J. prakt. Chem. [N. F.] 141. 123—48. 7/11. 1934. Marburg/L., Univ.) BERS.

**Hans Meerwein und Dieter Vossen, Synthesen von Ketonen und  $\beta$ -Diketonen mit Hilfe von Borfluorid.** (Vgl. C. 1933. I. 2384 u. vorst. Ref.) Auf Grund der besonders großen Bildungstendenz u. Beständigkeit der  $BF_3$ -Verb. des W., der Alkohole u. der organ. Säuren erschien die Verwendung des  $BF_3$  bei solchen kernsynthet. Rkk. besonders aussichtsreich, bei denen im Verlauf der Rk. W., Alkohol oder organ. Säuren abgespalten werden. In der Tat ließen sich mit Hilfe von  $BF_3$  Synthesen von Ketonen u.  $\beta$ -Diketonen erzielen, die der FRIEDEL-CRAFTSSchen Rk. nahe stehen, nur daß statt HCl die entsprechenden  $BF_3$ -Verb. abgespalten werden. — Nachzutragen ist die Bldg. von *Acetophenon* (13,7%) aus *Bzl. u. Acetanhydrid* (I). Dimethylanilin ließ sich mit I nicht kondensieren, vermutlich auf Grund der Stabilität der Molekülverb.,  $(CH_3)_2NC_6H_5 \cdot BF_3$ . *Toluol* u. I gaben *p-Methylbenzoylaceton*,  $C_{11}H_{12}O_3$ , Kp.<sub>13</sub> 155—156°. *Cu-Salz*, F. 129—130°. Bei der Kondensation mit *Anisol* läßt sich I durch Eg. ersetzen. Aus *Cyclohexen* u. I wurde *Tetrahydroacetophenon* (27%) erhalten. Diese schon bei Zimmertemp. verlaufenden Rkk. werden durch eine Selbstkondensation beeinträchtigt, welche die aliphat. Säureanhydride in Ggw. von  $BF_3$  erleiden (s. u.). — Die neue Synthese von  $\beta$ -Diketonen aus Monoketonen u. Säureanhydriden in Ggw. von  $BF_3$  verläuft nach:



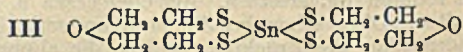
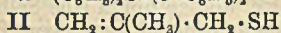
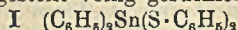


So wurden mittels  $\text{BF}_3$  u. I *Benzoylacetone* (83,3%) aus *Acetophenon*,  $\beta$ -*Acetyl- $\alpha$ -tetralon*,  $\text{C}_{12}\text{H}_{12}\text{O}_2$ , Kp.<sub>12</sub> 173—175°, F. 55—56° (83,4%) aus  $\alpha$ -*Tetralon*, *2-Acetylcyclohexanon-1*, Kp.<sub>11</sub> 98—101° (56%) aus *Cyclohexanon*, *3-Methyl-2,4-diketohehexan* (62,5%) aus Di- $\alpha$ -*äthylketon*, sowie *Acetylacetone* aus *Aceton* erhalten. *Acetophenon* u. *Benzoessäureanhydrid* bildeten dagegen kein *Dibenzoylmethan*; auch bei Verwendung von *Benzoessäureessigsäureanhydrid* ließ sich die Verb. nicht darstellen. *Desoxybenzoin* konnte nicht acetyliert werden, da infolge der Einw. von  $\text{BF}_3$  W.-Abspaltung unter Bldg. von *1,2,3,4-Tetraphenylbuten-2-on-1* eintrat. Aus *Benzalacetone*, I u.  $\text{BF}_3$  wurden wegen teilweiser Polymerisation des Ausgangsprod. nur 22,3%  $\omega$ -*Benzalacetylacetone* erhalten. Beim *Mesityloxyd* überwog die polymerisierende Wrkg. des  $\text{BF}_3$  vollständig. — Die unter dem Einfluß von  $\text{BF}_3$  eintretende Selbstkondensation der Säureanhydride führte beim *Acetanhydrid* zum  $\text{BF}_3$ -*Diacetessigsäureanhydrid*,  $\text{C}_{12}\text{H}_{14}\text{O}_7\text{B}_3\text{F}_9$  (II), F. 195—196° (Zers.), das beim Erwärmen mit W. oder A. in  $\text{CO}_2$  u. *Acetylacetone* (*Mono-p-nitrophenylhydrazon*, F. 103°) zerfällt. Im Einklang mit der angegebenen Konst. ist die Existenz von  $\text{BF}_3$ -Verbb. von  $\beta$ -*Diketonen* (von *Benzoylacetone*,  $\text{C}_{16}\text{H}_{16}\text{O}_2\text{BF}_3$ , u. *Acetylacetone*), die allerdings leicht durch HF-Abspaltung in III übergehen (vgl. MORGAN u. TUNSTALL, C. 1924. II. 2477). — Aus *Isobuttersäureanhydrid* wurde die kristalline  $\text{BF}_3$ -Verb. des *Isobutyrylisobuttersäureanhydrids* (IV),  $\text{C}_{16}\text{H}_{26}\text{O}_5\text{B}_3\text{F}_9$ , F. 117—119° (Zers.) erhalten; daneben entstand  $\text{BF}_3$ -*Isobuttersäure*,  $\text{C}_8\text{H}_{16}\text{O}_4\text{BF}_3$ , Kp.<sub>15</sub> 68—70°. Mit W. zerfällt IV in  $\text{CO}_2$  u. *Isobutyron*, Kp. 123—124°. — *Propion-* u. *n-Buttersäureanhydrid* liefern mit  $\text{BF}_3$  ein Gemisch der  $\text{BF}_3$ -Verbb. von *Mono-* u. *Diacylfettsäureanhydriden*, die bei der Zers. mit W. Monoketon +  $\beta$ -*Diketon* geben:



Aus *n-Buttersäureanhydrid* wurde verhältnismäßig mehr Monoketon (66%) als aus *Propionsäureanhydrid* (24,4%) erhalten. An *1,1-Dibutyrylpropan*, Kp.<sub>10</sub> 100—108°, *Cu-Salz*,  $\text{C}_{22}\text{H}_{38}\text{O}_4\text{Cu}$ , F. 171—172°, wurden 6,2%, an *as-Dipropionyläthan*, Kp.<sub>10</sub> 95 bis 100°, *Cu-Salz*,  $\text{C}_{16}\text{H}_{26}\text{O}_4\text{Cu}$ , F. 172—174° wurden 11,2% erhalten. — *Chloressigsäure-* u. *Phenyllessigsäureanhydrid* geben mit  $\text{BF}_3$  Molekülverbb., die beim Zerlegen mit W. die entsprechenden Säuren ohne Bldg. von Ketonen oder *Diketonen* zurückliefern. (J. prakt. Chem. [N. F.] 141. 149—66. 7/11. 1934. Marburg/L., Univ.) BERS.

H. J. Backer und J. Kramer, *Radiale Ester der Tetrathioorthoazinsäure*. II. (I. vgl. C. 1984. I. 1797.) Die frühere Unters. wird durch Darst. weiterer gesätt. aliph. Ester u. einiger ungesätt. aliph., arom. u. hydroaromat. Ester erweitert. Die von den Vff. benutzte Umsetzung von  $\text{SnCl}_4$  mit Mercaptiden in Bzl. ist vorteilhafter als die Methode von WUYTS (Bull. Soc. chim. Belgique 30 [1921]. 323). Die Umsetzung von  $\text{SnCl}_4$  mit *Dimercaptodiäthyläther* liefert eine spirocycl. Verb. — Die Verbb.  $\text{Sn}(\text{SR})_4$  sind an feuchter Luft unbeständig u. zeigen den Geruch der ihnen zugrundeliegenden Mercaptane. Bei der Oxydation mit  $\text{HNO}_3$  u.  $\text{H}_2\text{O}_2$  u. bei der Einw. von  $\text{HgCl}_2$  erfolgt völlige Zers. Da die S-freien Zinntetraalkyle beständiger sind, untersuchten Vff. noch die in der Mitte stehende Verb. I, die bei der Einw. von  $\text{NaSC}_2\text{H}_5$  auf  $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{SnBr}_2$  erhalten wird. Diese ist tatsächlich beständiger als die Verbb.  $\text{Sn}(\text{SR})_4$ ; sie ist frisch dargestellt völlig geruchlos.



Versuche. *Allylmercaptan*, durch Erhitzen von *Allylbromid* mit *Thioharnstoff* in W. u. Behandlung des entstandenen *Allylisothioharnstoffhydrobromids* mit  $\text{NaOH}$ . Kp. 67—69°. *Isobutenylmercaptan* (II), analog aus *Isobutenylchlorid*. Kp.<sub>760</sub> 93,5°.

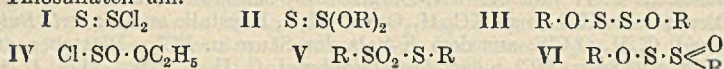


Polymerisiert sich leicht. — *p*-Chlorthiophenol, durch Red. von *p*-Chlorbenzolsulfchlorid mit Sn u. konz. HCl. F. 52–53°. *p*-Bromthiophenol, aus  $p\text{-C}_6\text{H}_4\text{Br}\cdot\text{SO}_2\text{Cl}$ . Krystalle aus A., F. 75°. *Thio-p*-kresol, aus  $p\text{-CH}_3\cdot\text{C}_6\text{H}_4\cdot\text{SO}_2\text{Cl}$ . F. 43° aus verd. A. — *tert*-Butylbenzol, aus Bzl., *tert*-C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>Cl u. AlCl<sub>3</sub>; *tert*-C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>Cl ist leichter zugänglich als das meist verwendete iso- u. braucht weniger AlCl<sub>3</sub>. Kp.<sub>760</sub> 169,5°. Daneben *p*-*tert*-Butylbenzol, F. 77° aus A. *tert*-Butylbenzol-*p*-sulfonsäure, aus dem KW-stoff u. 60%<sub>ig</sub>. Oleum unter Kühlung. KC<sub>10</sub>H<sub>13</sub>O<sub>3</sub>S + H<sub>2</sub>O, Krystalle aus W. *tert*-Butylbenzol-*p*-sulfochlorid, C<sub>10</sub>H<sub>13</sub>O<sub>2</sub>ClS, aus dem K-Salz der Säure u. PCl<sub>5</sub>. Blättchen aus PAe., F. 83°. Gibt mit Sn u. HCl *p*-*tert*-Butylthiophenol, C<sub>10</sub>H<sub>14</sub>S, Kp.<sub>10</sub> 117°, D.<sup>16</sup><sub>4</sub> 0,9917, n<sub>D</sub><sup>16</sup> = 1,5478. — *Cetylmercaptan*, F. 19°, Kp.<sub>5</sub> 173–175°, Kp.<sub>10</sub> 187–189°. *Darst. der Tetrathioorthozinnsäureester*, Sn(SR)<sub>4</sub>, durch Umsetzung der aus den Mercaptanen u. Na in Ä. u. Abdampfen hergestellten Mercaprido mit SnCl<sub>4</sub> in Bzl., Abschleudern des NaCl u. Verdampfen des Bzl. unter vermindertem Druck. Die höheren aliphatic Ester lassen sich nicht im Hochvakuum dest. *n*-Amylester, C<sub>20</sub>H<sub>44</sub>S<sub>4</sub>Sn, Kp.<sub>0,004</sub> 162° (Bad 205°), n<sub>D</sub><sup>20</sup> = 1,5475. *n*-Hexylester, C<sub>24</sub>H<sub>52</sub>S<sub>4</sub>Sn, bräunliche Fl., zers. sich bei ca. 200°. *Dodecylester*, C<sub>48</sub>H<sub>100</sub>S<sub>4</sub>Sn, Blättchen aus Aceton, F. 35,5°. *Cetylylester*, C<sub>68</sub>H<sub>132</sub>S<sub>4</sub>Sn, Krystalle aus Aceton, F. 53–53,5°. *Allylester*, C<sub>12</sub>H<sub>20</sub>S<sub>4</sub>Sn, Öl, geht beim Aufbewahren in ein festes Polymerisationsprod. über. *Isobutenylylester*, C<sub>14</sub>H<sub>26</sub>S<sub>4</sub>Sn, Öl, polymerisiert sich in einigen Tagen zu einer gelblichbraunen M. *Cyclohexylester*, C<sub>24</sub>H<sub>44</sub>S<sub>4</sub>Sn, tetragonale Krystalle aus Bzl. oder A., F. 53–54°. *Phenylylester*, gelbliche Nadeln, F. 67°. *p*-Tolylylester, C<sub>28</sub>H<sub>28</sub>S<sub>4</sub>Sn, F. 100°. *p*-Chlorphenylester, C<sub>24</sub>H<sub>16</sub>S<sub>4</sub>Cl<sub>4</sub>Sn, gelbe Nadeln aus Bzl., F. 189°. *p*-Bromphenylester, C<sub>24</sub>H<sub>16</sub>S<sub>4</sub>Br<sub>4</sub>Sn, gelbe Nadeln aus Bzl., F. 217°. *p*-*tert*-Butylphenylester, C<sub>40</sub>H<sub>52</sub>S<sub>4</sub>Sn, gelbe Nadeln aus Bzl. + A., F. 106°. *Benzylester*, C<sub>28</sub>H<sub>28</sub>S<sub>4</sub>Sn, gelbliches Öl, zers. sich bei der Hochvakuumdest. — *1,7,9,15-Tetrathia-4,12-dioxa-8-stanna-8-spiropentadecan* (III), durch Umsetzung von Dimercaptodiäthyläther mit NaOC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>-Lsg. u. Einw. von SnCl<sub>4</sub> in Bzl. auf das entstandene Mercaprid. Säulen aus Bzl., F. 124°. — Tetrathioorthozinnsäureisopropylester gibt mit HgCl<sub>2</sub> in absol. A. die krystallin. Verb. C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>·SHgCl; der Äthylester gibt die Verb. C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>·SHgCl. Konz. HNO<sub>3</sub> wirkt auf die Ester heftig ein; beim Erwärmen mit verd. HNO<sub>3</sub> (D. 1,1) entstehen Dialkyldisulfide, Sulfonsäuren, H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> u. Sn-Oxyde. Eine Oxydation zu Sn-(SO<sub>2</sub>·R)<sub>4</sub> ist unmöglich. Der *tert*-Butylester wird durch H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> in Eg. völlig zers. — *Diphenylstannondiphenylmercaptol*, C<sub>24</sub>H<sub>20</sub>S<sub>2</sub>Sn (I), aus (C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>SnBr<sub>2</sub> u. NaSC<sub>6</sub>H<sub>5</sub> in Bzl. Nadeln aus A., F. 65,5°. — *Tetraphenylzinn*, aus C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>·MgBr u. SnCl<sub>4</sub>. Krystalle aus Bzl., F. 227–228°. Gibt mit Br in sd. CCl<sub>4</sub> *Diphenylzinnndibromid*, (C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>SnBr<sub>2</sub>, F. 36–38°, Kp.<sub>3</sub> 184–194°. (Recueil Trav. chim. Pays-Bas 53. ([4] 15.) 1101–12. 1934. Groningen, Univ.)

OSTERTAG.  
 Alwin Meuwens, *Ester der thioschwefligen Säure, H<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>2</sub>*. Nach FOERSTER u. MOMMSEN (Ber. dtsh. chem. Ges. 57 [1924], 258) entstehen Polythionsäuren aus H<sub>2</sub>S u. H<sub>2</sub>SO<sub>3</sub> unter primärer Bldg. der noch unbekanntenen thioschwefligen Säure H<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>2</sub>. Es lag nahe, S<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> als das Chlorid dieser Säure anzusehen u. die Darst. von Estern S<sub>2</sub>(OR)<sub>2</sub> durch Umsetzung von S<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> mit Alkoholen zu versuchen. Hierbei erhält man je nach der Arbeitsweise verschiedene Verbb. Fügt man NaOCH<sub>3</sub>- oder NaOC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>-Lsg. zu S<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> in PAe., so erhält man grünlichgelbe Ester, die S reichlich lösen u. durch Hg, methylalkoh. KOH oder KJ in Methanol unter Ausscheidung von HgS, S oder J zers. werden; setzt man dagegen S<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> in PAe. zu einer Suspension von Alkoholat in PAe., so entstehen farblose Ester, die nur wenig S aufnehmen u. durch Hg, KOH u. KJ kaum verändert werden. Der Verlauf der Bldg. berechtigt zu der Annahme, daß die grünlichgelben Ester durch überschüssiges Alkoholat in die farblosen umgelagert werden. Diese Annahme wurde durch besonderen Vers. bestätigt; die Umlagerung erfolgt außer durch Alkoholat auch durch mehrstdg. Kochen unter vermindertem Druck oder bei langem Aufbewahren bei 15–20°. Die grünlichgelben Ester sind entsprechend der von J. MEYER (C. 1932. I. 1057) aus dem RAMAN-Spektrum abgeleiteten Formel I des S<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> als II aufzufassen; die S-S-Bindung erklärt die Rk.-Fähigkeit, insbesondere die Umlagerung zu den farblosen Estern. Diese sind mit größter Wahrscheinlichkeit als III aufzufassen; unsymm. Formeln mit R-S-Gruppen kommen nicht in Frage, weil sich die farblosen Ester nicht in Mercaptane umwandeln lassen; eine Formulierung als Schwefligsäurederiv. wird dadurch ausgeschlossen, daß es nicht möglich ist, Chlorsulfinsäureäthylester (IV) in einen Thioschwefligsäurederiv. überzuführen; die Umsetzung von IV mit Na- oder Pb-Mercaprid führt zu Zers.-Prodd. Eine Formulierung als Alkylsulfonsäurethioester V kommt ebenfalls nicht in Frage; das Äthylderiv. sd. viel höher als der farblose Thioschwefligsäureester. Dagegen be-



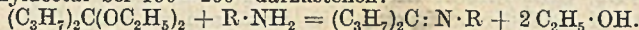
steht noch die Möglichkeit, daß die symm. Verbb. III sich weiterhin in VI umwandeln. — Bei der Verseifung der grünlichgelben Ester mit alkoh. KOH erhält man keine Salze der Thioschwefligsäure, sondern S u. K<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Die Rk. ist katalyt.; es genügen geringe Mengen Alkali, um 1 S-Atom abzuspalten; die intermediär auftretenden Sulfoxylsäureester werden durch weiteres Alkali verseift, die entstandenen Sulfoxylate lagern sich zu Thiosulfaten um.



**Versuche.** Darst. von kristallalkoholfreiem NaOCH<sub>3</sub> u. NaOC<sub>2</sub>H<sub>5</sub> durch Umsetzung von unter Xylol bei 100–105° gepulvertem Na mit Methanol bzw. A. in PAe. (Kp. 30–40°); Einzelheiten s. Original. — *Grünlichgelbe Thioschwefligsäuremethyl-ester*, C<sub>2</sub>H<sub>6</sub>O<sub>2</sub>S<sub>2</sub>, durch Zufügen von NaOCH<sub>3</sub> zu einer Lsg. von S<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> in niedrigsd. PAe. bei –10°. Kp.<sub>28–29</sub> 44,2–44,4°, Kp.<sub>17</sub> 34,2–34,7°. *Grünlichgelber Thioschwefligsäureäthylester*, C<sub>4</sub>H<sub>10</sub>O<sub>2</sub>S<sub>2</sub>, analog mit NaOC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>. Kp.<sub>15–16</sub> 62–62,7°. Gibt in PAe. Lsg. mit methylalkoh. KOH S u. K<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. — *Farbloser Thioschwefligsäuremethyl-ester*, C<sub>2</sub>H<sub>6</sub>O<sub>2</sub>S<sub>2</sub>, durch Zufügen von S<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> in PAe. zu einer Suspension von NaOCH<sub>3</sub> in PAe. unter Kühlung mit Eis-NaCl oder durch Einw. von NaOCH<sub>3</sub> auf den grünlichgelben Methyl-ester. Kp.<sub>15</sub> 33–33,5°. *Farbloser Thioschwefligsäureäthylester*, C<sub>4</sub>H<sub>10</sub>O<sub>2</sub>S<sub>2</sub>, durch Zufügen von S<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> zu einer frisch dargestellten Suspension von NaOC<sub>2</sub>H<sub>5</sub> in PAe. Kp.<sub>16</sub> 67–68°. — *Chlorsulfonsäureäthylester*, C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>O<sub>2</sub>ClS (IV), aus absol. A. u. SOCl<sub>2</sub> unter Kühlung mit Eis-NaCl. Kp.<sub>38–39</sub> 45,1–45,3°. — *Äthylsulfonsäurethioäthylester* (V), Kp.<sub>12</sub> 124–125°; riecht nach Mercaptan. (Ber. dtsh. chem. Ges. 68. 121–127. 9/1. 1935. Erlangen, Univ.)

OSTERTAG.

**Joseph Hoch**, *Darstellung der N-substituierten Imide der aliphatischen Ketone.* Diese Imide von der allgemeinen Formel R'RC:NR'' sind bisher nicht beschrieben worden. Es ist Vf. gelungen, einige derselben durch Einw. von primären Aminen auf Butyrondiäthylacetal bei 190–200° darzustellen:



*N-Benzylbutyronimid*, C<sub>14</sub>H<sub>21</sub>N, Kp.<sub>17</sub> 150°. *N-[β-Phenyläthyl]-butyronimid*, C<sub>15</sub>H<sub>23</sub>N, Kp.<sub>16</sub> 155°. *N-[γ-Phenylpropyl]-butyronimid*, C<sub>16</sub>H<sub>25</sub>N, Kp.<sub>17</sub> 168–170°. Ausbeuten nicht über 30%. Die Imide riechen stark bas., verändern sich schnell u. werden schon durch k. W. in die Komponenten gespalten. — Das Verf. eignet sich auch für die Darst. von Anilen. In einem mit hoher Kolonne versehenen Dest.-Kolben erhitzt man ein Gemisch von 1 Mol. Ketondiäthylacetal u. 1,5 Mol. Arylamin zuerst auf 120°, dann allmählich bis auf 200°, so lange noch A. übergeht, u. dest. das Rohprod. aus demselben Kolben im Vakuum. Ausbeuten 60–95%. *Propionanil*, C<sub>11</sub>H<sub>15</sub>N, Kp.<sub>25</sub> 117–118°. *Butyronanil*, C<sub>13</sub>H<sub>19</sub>N, Kp.<sub>17</sub> 130–131°. *Butyron-o-, -m- u. -p-methylanil*, C<sub>14</sub>H<sub>21</sub>N, Kp.<sub>18</sub> 139–140°, Kp.<sub>20</sub> 143–145° u. Kp.<sub>17</sub> 143–144°. *Butyron-o- u. -p-methoxyanil*, C<sub>14</sub>H<sub>21</sub>ON, Kp.<sub>15</sub> 150–151° u. Kp.<sub>17</sub> 164–165°. *Methylonylketonanil*, C<sub>17</sub>H<sub>27</sub>N, Kp.<sub>24</sub> 195–197°. *Methylonylketon-p-methylanil*, C<sub>18</sub>H<sub>29</sub>N, Kp.<sub>24</sub> 205–207°. *Acetophenonanil*, C<sub>14</sub>H<sub>13</sub>N, Kp.<sub>17</sub> 175–177°, F. 41°. *Acetophenon-p-methoxyanil*, C<sub>15</sub>H<sub>15</sub>ON, Kp.<sub>15</sub> 209–211°, F. 86°. *Cyclohexanonanil*, C<sub>12</sub>H<sub>15</sub>N, Kp.<sub>30</sub> 157°. *Methylcyclohexanonanil*, C<sub>13</sub>H<sub>17</sub>N, Kp.<sub>18</sub> 149–150°. Neben diesen Anilen wurden noch je 2 Nebenprod., ein fl. u. ein festes, beobachtet, aber noch nicht untersucht. (C. R. hebdom. Séances Acad. Sci. 199. 1428–30. 1934.)

LINDENBAUM.

**A. Gavrilloff**, *Beitrag zur Kenntnis der Äthylennitrile. α-Dodecennitril.* (Bull. Soc. chim. Belgique 43. 243–47. 1934. — C. 1934. II. 751.)

LINDENBAUM.

**Émile André und Charles Vernier**, *Über das Drehungsvermögen des Ricinolamids.* Bei mehrmals wiederholter Einw. von alkoh. NH<sub>3</sub> auf Ricinusöl bei gewöhnlicher Temp. erhält man Ricinolamide von verschiedenem Drehungsvermögen, u. zwar liefern die zuletzt in Rk. tretenden Anteile des Öles stärker drehende Amide; F. 66,5–67°. [α]<sub>D</sub> in Chlf. = +2° 35' bis 3° 1'; ein aus den letzten Fraktionen isoliertes Amid, F. 63,5 bis 64°, zeigte +3° 6'. Hieraus geht hervor, daß das Öl zwei Ricinolsäuren von verschiedenem Drehungsvermögen u. verschiedener Rk.-Fähigkeit gegen NH<sub>3</sub> enthält. Es handelt sich wahrscheinlich um die d- u. d,l-Form, doch liegt dafür noch kein Beweis vor; es ist auch nicht ausgeschlossen, daß Stellungsisomerie in bezug auf den Ort der Doppelbindung u. der OH-Gruppe vorliegt. (Ann. Office nat. Combustibles liquides 9. 663–72. 1934. Paris, Hospice de la Salpêtrière.)

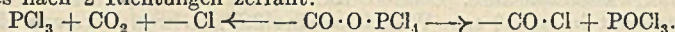
OSTERTAG.

**B. B. Corson und J. L. Sayre**, *Tricarbomethoxymethan.* 5-std. Kochen von aus Malonsäuredimethylester mit Na in Xylol erhaltenem NaCH(CO<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub> mit Chlor-

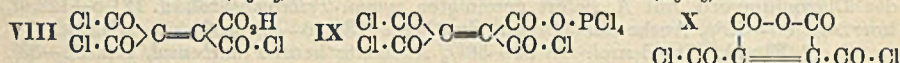
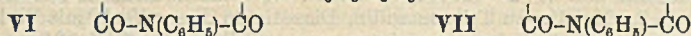
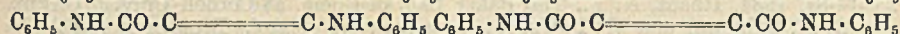
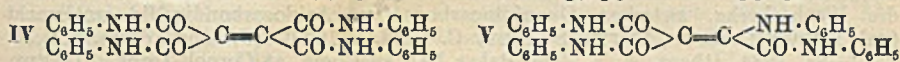
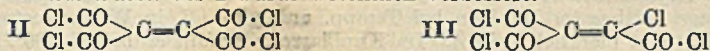


ameisensäuremethylester liefert 37—39% Ausbeute an aus Methylalkohol umkrystallisiertem *Methantricarbonsäuretrimethylester*, F. 43—45°. (Organ. Syntheses 13. 100—01. 1933.)

**R. Malachowski und Z. Jerzmanowska Sienkiewiczowa**, *Über die Einwirkung von Phosphorpentachlorid auf Äthylentetracarbonsäure*. *Äthylentetracarbonsäure* (I) reagiert nicht mit  $\text{SOCl}_2$ , dagegen leicht mit  $\text{PCl}_5$ , wobei immer ein Gemisch von Säurechloriden entsteht. Um dessen Bestandteile kennen zu lernen, haben Vff. es mit Anilin kondensiert. Aus dem Rk.-Prod. wurden die Verb. IV, V u. VI isoliert. IV läßt sich leicht in VII, V leicht in VI überführen. IV, V u. VI entstehen in fast gleichen Mengen mit ca. 50% Gesamtausbeute; VII wurde unter den Kondensationsprodd. nicht aufgefunden. Aus diesen Befunden folgt, daß bei der Rk. der I mit  $\text{PCl}_5$  außer dem erwarteten *Tetrachlorid* (II) auch das *Chloräthylentetracarbonsäurechlorid* (III) gebildet wird. Tatsächlich wurde durch Umsetzen des Gemisches mit A. außer dem *I-Tetraäthylester* auch der III entsprechende *Triäthylester* erhalten, dessen Struktur durch Überführung in Aconitsäure bewiesen wurde. — Wichtig ist, daß bei der Einw. von  $\text{PCl}_5$  auf I  $\text{CO}_2$  gebildet wird, besonders stark bei 80—100°, u. zwar unter variierenden Bedingungen stets 0,5—0,7 Mol.  $\text{CO}_2$  auf 1 Mol. I. Entweder entsteht zunächst das Trichlorid VIII; dieses reagiert zum Teil n. weiter u. zerfällt zum anderen Teil in  $\text{CO}_2$  u. Äthylentetracarbonsäurechlorid, welches durch  $\text{PCl}_5$  zu III chloriert wird. Oder aus VIII u.  $\text{PCl}_5$  bildet sich IX, welches nach 2 Richtungen zerfällt:



Zur Lsg. dieser Frage haben Vff. VIII darzustellen versucht. Dasselbe bildet sich zwar aus I u. 3 Moll.  $\text{PCl}_5$  glatt, zerfällt aber bei dem Vers., es durch Dest. zu reinigen, in HCl u. X. Letzteres liefert mit  $\text{PCl}_5$  nicht etwa reines II, sondern unter  $\text{CO}_2$ -Abspaltung wieder ein Gemisch von II u. III. Man darf also annehmen, daß X zunächst  $\text{PCl}_5$  addiert unter Bldg. von IX, welches dann nach obigem Schema zerfällt. — X ist sehr reaktionsfähig. Verss., mittels  $\text{Ag}_2\text{O}$  zum Dianhydrid  $\text{C}_6\text{O}_6$  zu gelangen, waren erfolglos. — Die Darst. der I wurde wesentlich verbessert.



**Versuche.** Darst. der I: 240 g Brommalonester, 720 g  $\text{K}_2\text{CO}_3$  u. 360 ccm mit W. gesätt. Bzl. 3—4 Stdn. auf W.-Bad erhitzt, noch Bzl. u. W. zugefügt, Bzl.-Schicht getrocknet u. dest. Hauptfraktion 190—198° (9 mm); daraus durch Verschmelzen mit etwas A. reinen *Tetraäthylester*, F. 55,5—57°. 100 g desselben in Lsg. von 110 g KOH in 160 ccm W. eingetragen, nach 15 Min. 40 ccm Eg. u. 1200 ccm A. zugegeben; Nd. des neutralen K-Salzes; aus diesem in W. mit 160 ccm Eg. das saure K-Salz. Dieses unter feuchtem Bzl. mit HCl-Gas zers.,  $\text{CO}_2$  durchgeleitet, filtriert, mit Bzl. gewaschen u. mit Ä. extrahiert. Aus Ä. + Chlf., F. (korr.) 184°. — Rk. mit  $\text{PCl}_5$ : 1. 20 g I in 80 g  $\text{PCl}_5$  + 20 g  $\text{POCl}_3$  eingetragen, 30 Min. auf 80° erwärmt u. dest. 2. 20 g I, 120 g  $\text{PCl}_5$  u. 40 g  $\text{POCl}_3$ ; 2 Stdn. bei 50°. Die Rk.-Prodd. gingen bei 104—117° (10 mm) stetig über. — Umsetzung des Gemisches mit Anilin in Ä. bei —10°; Nd. mit Ä., 2%ig. HCl u. W. gewaschen, getrocknet, mit Aceton erwärmt; Rückstand IV; Acetonlsg. in W. gegossen, Nd. mit h. Bzl. extrahiert; Rückstand V, aus der Lsg. VI. — *Äthylentetracarbonsäuretetraanilid* (IV),  $\text{C}_{30}\text{H}_{24}\text{O}_4\text{N}_4$ , gelbliche Nadelchen, F. (korr.) 224—225° unter Übergang in VII, unl. in allen Lösungsm. — *Anilinoäthylentetracarbonsäuretrianilid* (V),  $\text{C}_{29}\text{H}_{24}\text{O}_3\text{N}_4$ , aus Chlf. grünlichgelbe Nadelsterne mit Krystall-Chlf., nach Trocknen F. (korr.) 188° unter Übergang in VI. Wird durch sd. Eg. in VI umgewandelt. — *Anilinoäthylentetracarbonsäureanilid* (VI),  $\text{C}_{22}\text{H}_{17}\text{O}_3\text{N}_3$ , aus Eg. oder Bzl. lange, orangefarbene Nadeln, F. (korr.) 232°. — *Äthylentetracarbonsäureanildianilid* (VII),  $\text{C}_{24}\text{H}_{17}\text{O}_4\text{N}_3$ . IV mit Eg. 15 Min. gekocht, mit W. gefällt. Aus Bzl. goldgelbe Nadelbüschel, F. (korr.) 195°. Lsgg. orangefarb. — *Chloräthylentetracarbonsäuretriäthylester*,  $\text{C}_{11}\text{H}_{15}\text{O}_6\text{Cl}$ . I u.  $\text{PCl}_5$  wie oben umgesetzt,  $\text{POCl}_3$  entfernt, in eisgekühlten absol. A. eingetragen, nach 24 Stdn. auf Eis gegossen, aus-



geäthert u. wiederholt fraktioniert (Trennung vom I-Tetraäthylester). Stark lichtbrechendes Öl, Kp.<sub>10</sub> 163—164,5°, D.<sub>20</sub> 1,1869, n<sub>D</sub><sup>20</sup> = 1,4579, M<sub>D</sub> = 64,03 (ber. 62,36). Kondensation mit Na-Malonester u. Kochen des dest. Prod. mit 20%/ig. HCl ergab *trans-Aconitsäure*, Krystalle, F. 192—193°. — *Anhydroäthylentetracarbonsäuredichlorid(X)*, C<sub>6</sub>O<sub>5</sub>Cl<sub>2</sub>. 10 g I, 30 g POCl<sub>3</sub> u. 30 g PCl<sub>5</sub> reagieren gelassen, abwechselnd 40 g I u. 120 g PCl<sub>5</sub> zugegeben, 30 Min. auf 40° erwärmt, filtriert, POCl<sub>3</sub> im Vakuum entfernt, auf 100° erhitzt (heftige Rk.) u. fraktioniert. Kp.<sub>9</sub> 115,5—116,0°, gelbliches, äußerst hygroskop. Öl. — *Äthylentetracarbonsäuretriäthylester*, C<sub>12</sub>H<sub>16</sub>O<sub>8</sub>. X mit A. erhitzt, mit W. verd., ausgeäthert, äth. Lsg. mit NaHCO<sub>3</sub> ausgezogen usw. Dickes, nicht unzers. sd. Öl. — *Anhydroäthylentetracarbonsäurediäthylester*, C<sub>10</sub>H<sub>10</sub>O<sub>7</sub>. Durch Vakuumdest. des vorigen. Kp.<sub>9</sub> 162—163°, F. 33—35°. Mit Dimethylanilin tief violett. — *Äthylentetracarbonsäure-1,2-diäthylester*, C<sub>10</sub>H<sub>12</sub>O<sub>8</sub>. Durch Hydrolyse des vorigen. F. 103—104°, l. in W. — *Anhydroäthylentetracarbonsäurediphenylester*, C<sub>18</sub>H<sub>10</sub>O<sub>7</sub>. Durch Eintropfen von X in äth. Phenollsg. bei —10°. Gelbliche Krystalle, F. 103—104°. (Ber. dtsh. chem. Ges. 68. 29—37. 9/1. 1935. Lwów, Univ.) LINDENBAUM.

J. Craik, K. H. Berger und A. W. Browne, *Azidodithiokohlensäure*. VIII. *Guanidinazid und -azidodithiocarbonat*. (VII. vgl. C. 1934. II. 1273.) Vff. stellen das *Guanidinazid*, HNC(NH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>·HN<sub>3</sub> nach 3 Methoden dar, aus wss. Lsgg. von Guanidinhydrochlorid u. Ag-Azid, aus Guanidinsulfat u. Ba-Azid u. aus Guanidincarbonat u. Stickstoffwasserstoffsäure. Letztere Rk. verläuft mit 90% Ausbeute. Es werden dabei 5 g Carbonat in ca. 50 ccm W. gel. u. eine 3,5%/ig. wss. Lsg. von HN<sub>3</sub> hinzugefügt. Lange, farblose Prismen, F. 93,5°, zerfließlich. In 100 g W. sind bei 20° 159,2 g Guanidinazid l., es ist etwas l. in: 80%/ig. A. > Aceton > Methanol > absol. A. > Ä., nicht merklich l. in Chlf., Bzl., CS<sub>2</sub> u. CCl<sub>4</sub>. — *Guanidinazidodithiocarbonat*, HNC(NH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>·HSCSN<sub>3</sub> wird nach 2 Methoden dargestellt, aus wss. Lsgg. von Guanidincarbonat u. Azidodithiokohlensäure oder aus Guanidinazid u. CS<sub>2</sub>. Im 2. Fall werden zu 2 g Azid in 25 ccm W. 2 ccm reines CS<sub>2</sub> hinzugefügt u. das Rk.-Gemisch 60 Stdn. bei 40° stehen gelassen. Krystallisation aus wss. Lsg. in farblosen Prismen, lichtempfindlich, für wenige Tage haltbar im Dunkeln bei Temp. unter 10°, ll. in W. u. Aceton, wl. in 95%/ig. A., nicht merklich l. in Ä. Im Kapillarrohr zerfällt es bei 88—90°. Es wird die Wechselwrkg. zwischen Guanidincarbonat u. Azidocarbondisulfid untersucht (vgl. BROWNE, HOCH, SMITH, SWZEY, C. 1924. I. 1659). (J. Amer. chem. Soc. 56. 2380—81. 1934. Ithaca, N. Y., The Baker Lab. of Chem. at Cornell Univ.) GAEDE.

G. H. Coleman und W. F. Talbot, *symm.-Tribrombenzol*. Bromieren von Anilin in verd. HCl mit 3,6 Mol Br<sub>2</sub> zu Tribromanilin, Diazotieren dieser Verb. mit Verkothen der Diazoniumverb. mit A. liefert gereinigtes *symm.-Tribrombenzol*, F. 121,5—122,5°, korr., in 65—72% Ausbeute. (Organ. Syntheses 13. 96—98. 1933.) BEHRLE.

D. T. Flood, *Fluorbenzol*. In 50—56% Ausbeute kann *Fluorbenzol*, Kp. 84—85°, dargestellt werden durch Diazotieren von Anilinhydrochlorid mit NaNO<sub>2</sub>, Behandlung der Diazoniumlsg. mit Borsäure u. 60%/ig. HF gewonnener HBF<sub>4</sub> u. therm. Zers. des entstandenen getrockneten C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>·N<sub>2</sub>BF<sub>4</sub>. (Organ. Syntheses 13. 46—50. 1933.) BEHR.

C. Harold Fisher, *Die reaktionsfähige Methylgruppe in Toluolderivaten*. II. (I. vgl. C. 1935. I. 884.) Da die durch Halogenierung reaktionsfähiger CH<sub>2</sub>-Gruppen entstehenden Verbb. in manchen Fällen halogenierend wirken können, wurden die *ω*-Bromnitrotoluole auf diese Eig. hin untersucht. Diese Verbb. sind nicht leicht durch direkte Bromierung der Nitrotoluole erhältlich; Bromierung mit NaOBr, das akt. CH<sub>2</sub>-Gruppen im allgemeinen leicht angreift, gelang nur beim p-Nitrobenzalbromid, das bei gewöhnlicher Temp. in guter Ausbeute in p-Nitrobenzotribromid (I) umgewandelt wird. p-Nitrotoluol wird durch NaOBr in 2 Tagen nicht verändert, in 8 Tagen erhält man etwas p-Nitrobenzoesäure. I ist gegen k. Alkali beständig, h. Alkali liefert p-Nitrobenzoesäure; Dhalogenierung zu p-Nitrobenzalbromid tritt nicht ein. Bei der hohen Ausbeute an p-Nitrobenzoesäure (88%) ist eine CANNIZZAROSCHE Umlagerung intermediär entstandenen p-Nitrobenzaldehyds als einzige Quelle der p-Nitrobenzoesäure ausgeschlossen. Die Überführung in p-Nitrobenzoesäure läßt sich auch durch Kochen mit W. bewirken, dagegen ist sd. Methanol ohne Einfluß. Außerdem wurde noch die Einw. von Phenol, Aceton, Acetophenon u. Hydrazin untersucht. Aus KJ in Aceton macht I J frei; der Rk.-Verlauf ließ sich nicht feststellen. — *Vers.* zur Darst. von 2,4-Dinitro- u. 2,4,6-Trinitrobenzotribromid waren erfolglos. — *p-Nitrobenzotribromid*, C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>O<sub>2</sub>NBr<sub>3</sub>, aus 10 g p-Nitrobenzalbromid u. NaOBr-Lsg. (aus 300 ccm W., 30 g NaOH, 10 ccm Br). Fast farblose Blättchen aus Methanol, F. 86—87°. (J. Amer. chem. Soc. 56. 2469—70. 1934. Cambridge, Mass., Harvard Univ.) OSTERTAG.



**Frigyes Konek und Hans Rupe**, *Über den Einfluß verschiedener Substituenten auf die Löslichkeit der Salze — speziell der Nitrate — sekundärer aromatischer Basen*. Vorl. Mitt. — Von den untersuchten 9 substituierten Dibenzylaminen (o-, m-, p-CH<sub>3</sub>-, Brom- u. Carbäthoxyderivv.) zeichnet sich nur das m-Bromdibenzylamin durch ein wl. Nitrat aus. Die Unterss. werden weitergeführt. (Math. nat. Anz. ung. Akad. Wiss. 51. 325—26. 1934. Budapest u. Basel. [Orig.: ung.; Ausz.: dtsh.] SAILER.

**C. F. H. Allen**, *2,4-Dinitrophenylhydrazin*. Erhitzen von 2,4-Dinitro-1-chlorbenzol mit aus Hydrazinsulfat u. K-Acetat gewonnener Hydrazinlsg. führt in 80—85% Ausbeute zu 2,4-Dinitrophenylhydrazin. (Organ. Syntheses 13. 36—37. 1933.) BEHRLE.

**E. W. Cook und W. G. France**, *Die elektrochemische Darstellung von Tolylydrazinen*. Vff. untersuchen den Einfluß der Stellung der Methylgruppe in o-, m- u. p-Tolyldiazoniumchlorid auf ihre elektrolyt. Red. u. stellen die besten Bedingungen zur elektrochem. Darst. der 3 Tolylydrazine fest. Die Red. wird nach einer früher (vgl. C. 1933. I. 942) beschriebenen Methode ausgeführt. Als Anodenfl. wird eine 0,4-n. HCl-Lsg., als Kathodenfl. eine wss. HCl-Lsg. des Diazoniumsalzes genommen. Es wird bei 5—6° unter Anwendung von 5—8 V u. 2—7 Amp. elektrolysiert. Als beste Kathode erweist sich Hg. Die Stromausbeuten sind graph. dargestellt. Es zeigt sich, daß die Leichtigkeit der Red. nicht in Beziehung zu den polaren Eigg. der Verb. zu stehen scheint. Es wird für möglich gehalten, daß eine solche Beziehung durch andere experimentelle Faktoren verdeckt wird. (J. Amer. chem. Soc. 56. 2225—26. 1934. Columbus, Ohio, Chem. Lab. of the Ohio State Univ.) GAEDE.

**W. W. Hartman und L. J. Roll**, *α-Methyl-α-phenylhydrazin*. Red. von N-Nitroso-N-methylanilin mit Zn u. Eg. liefert C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>(CH<sub>3</sub>)N·NH<sub>2</sub> in 52—56% Ausbeute. (Organ. Syntheses 13. 66—67. 1933.) BEHRLE.

**Nándor Mauthner**, *Über die Wanderung der Acylgruppe bei den Polyoxyphenolen*. (Math. nat. Anz. ung. Akad. Wiss. 50. 468—76. 1934. Budapest, II. chem. Inst. d. Univ. [Orig.: ung.; Ausz.: dtsh.] — C. 1933. I. 2678.) SAILER.

**Nándor Mauthner**, *Über die Wanderung der Acylgruppe bei den Polyoxyphenolen*. II. (Math. nat. Anz. ung. Akad. Wiss. 51. 289—91. 1934. Budapest, II. chem. Inst. d. Univ. [Orig.: ung.; Ausz.: dtsh.] — C. 1934. II. 430.) SAILER.

**Nándor Mauthner**, *Die Synthese des vicinalen Resacetophenons*. (Math. nat. Anz. ung. Akad. Wiss. 51. 283—86. 1934. Budapest, II. chem. Inst. d. Univ. [Orig.: ung.; Ausz.: dtsh.] — C. 1934. II. 430.) SAILER.

**Nándor Mauthner**, *Die Synthese des Acetoxyhydrochinons*. (Math. nat. Anz. ung. Akad. Wiss. 50. 480—82. 1934. Budapest, II. chem. Inst. d. Univ. [Orig.: ung.; Ausz.: dtsh.] — C. 1933. I. 2679.) SAILER.

**Nándor Mauthner**, *Über die Wanderung der Benzoylgruppe beim Benzoyldimethylpyrogallol*. (Math. nat. Anz. ung. Akad. Wiss. 50. 484—86. 1934. Budapest, II. chem. Inst. d. Univ. [Orig.: ung.; Ausz.: dtsh.] — C. 1932. I. 2618.) SAILER.

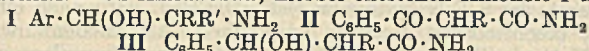
**Nándor Mauthner**, *Untersuchungen über die 3-Methylgallussäure*. (Math. nat. Anz. ung. Akad. Wiss. 50. 489—94. 1934. Budapest, II. chem. Inst. d. Univ. [Orig.: ung.; Ausz.: dtsh.] — C. 1932. I. 2168.) SAILER.

**B. Goßner und H. Neff**, *Über die Krystalle von Chlor-, Brom- und Jodhydraten des Methylphenedrin*. Ein Beitrag zur Kenntnis der kristallographischen Beziehungen zwischen d,l-Verbindungen und ihren Komponenten. Fortsetzung der C. 1933. II. 2978 referierten Arbeit. — *l-Methylphenedrinchlorhydrat*. Rhomb.-disphenoid. D. 1,214. Opt. negativ. Identitätsperioden:  $a = 16,90$ ,  $b = 7,22$ ,  $c = 9,66$  Å. 4 Moll. im Elementarkörper. Raumgruppe  $V^1$ . — *l-Methylphenedrinbromhydrat*. Rhomb. D. 1,391. Opt. negativ.  $a = 17,30$ ,  $b = 7,36$ ,  $c = 9,64$  Å.  $V^4$ . — *l-Methylphenedrinjodhydrat*. Rhomb.-disphenoid. D. 1,582.  $a = 6,10$ ,  $b = 31,60$ ,  $c = 13,25$  Å. Anzahl (Z) der Moll. im Elementarkörper: 8.  $V^3$ . — *d,l-Methylphenedrinchlorhydrat*. Monoklin-prismat. D. 1,207.  $a = 17,15$ ,  $b = 7,08$ ,  $c = 10,01$  Å.  $Z = 4$ .  $C_{2h}^5$ . — *d,l-Methylphenedrinbromhydrat* tritt in 2 Modifikationen auf; die 1. Form entsteht beim Abkühlen einer bei etwa 50° gesätt. Lsg., die 2. Modifikation bildet sich bei gewöhnlicher Temp. aus wss. Lsg., oft neben Krystallen der ersten. Es liegt offenbar ein Fall von Dimorphie mit stark verzögerter Umwandlung u. einem Umwandlungspunkt, der nur wenig über Lufttemp. liegt, vor. — *Modifikation I*: Monoklin-prismat. D. 1,392.  $a = 17,28$ ,  $b = 7,30$ ,  $c = 10,16$  Å;  $\beta = 102^\circ 28'$ . Gitter ähnlich jenem des Chlorhydrats. — *Modifikation II*: Monoklin-prismat. D. 1,428.  $a = 5,83$ ,  $b = 30,78$ ,  $c = 7,02$  Å;  $\beta = 107^\circ 8'$ .  $Z = 4$ .  $C_{2h}^5$ . — *d,l-Methylphenedrinjodhydrat*. Triklin-pinakoidal. D. 1,635.  $a = 11,2$ ,  $b = 7,67$ ,  $c = 7,68$  Å;  $\alpha = 108^\circ 55'$ ,  $\beta = 95^\circ 36'$ ,  $\gamma = 84^\circ 15'$ .  $Z = 2$ . — Die Salze der l-Base geben in



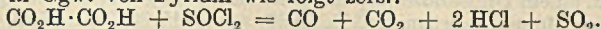
Übereinstimmung mit ihrer Zugehörigkeit zur rhomb.-disphenoid. Klasse einen starken piezoelektr. Effekt; die Halogenide der d,l-Base sind nicht piezoelektr. Die frühere Feststellung wird durch diese Ergebnisse nochmals begründet: Selbständige Krystallgitter des Racemats kommen durch die Vereinigung der d- u. l-Verb. in der Art einer Doppelverb. zustande. (Z. Kristallogr., Kristallgeometr., Kristallphysik, Kristallchem. [Abt. A d. Z. Kristallogr., Mineral., Petrogr.] 89. 417—26. Nov. 1934. München,) SKAL.

**John T. Abrams** und **Frederick S. Kipping**, *Die Darstellung von Aminoalkoholen*. I. Die bisher zur Darst. von Aminoalkoholen (I) angewandten Verff. sind meistens nur begrenzt anwendbar u. liefern infolge von Nebenrkk. nicht immer die gewünschten Prodd. Vff. setzen Benzoylessigester u. seine Alkylderivv. mit NH<sub>3</sub> zu den Amidn (II) um, reduzieren diese zu den Oxyssäureamidn (III) u. unterwerfen diese dem HOFMANNschen Amidabbau; hierbei entstehen Alkohole I mit Ar = C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>,



R' = H. —  $\alpha$ -Benzoylpropionsäureäthylester, Kp.<sub>12</sub> 150—153°.  $\alpha$ -Benzoylbuttersäureäthylester, Kp.<sub>10</sub> 169—173°.  $\alpha$ -Benzoylisobuttersäureäthylester, Kp.<sub>18</sub> 167—171°. Bei der Darst. von Benzoylessigester u. seinen vorerwähnten Homologen wurden ältere Verff. von CLAISEN u. PERKIN entgegen den Kritiken neuerer Autoren als vollkommen reproduzierbar befunden. Benzoylacetamid, durch Schütteln von Benzoylessigester u. konz. NH<sub>3</sub> in Ggw. von Akaziengummi u. Kochen des entstandenen Imids mit W. F. 112—113°.  $\alpha$ -Benzoylpropionamid, C<sub>10</sub>H<sub>11</sub>O<sub>2</sub>N, entsteht aus  $\alpha$ -Benzoylpropionsäureester u. konz. NH<sub>3</sub> ohne intermediäre Imidbildung. Tafeln aus A., F. 153°.  $\alpha$ -Benzoylbutyramid, C<sub>11</sub>H<sub>13</sub>O<sub>2</sub>N, analog aus  $\alpha$ -Benzoylbuttersäureester. Krystalle aus A. oder Aceton, F. 155°.  $\alpha$ -Benzoylisobuttersäureäthylester läßt sich nicht auf diese Weise in das Amid verwandeln. —  $\beta$ -Oxy- $\beta$ -phenylpropionamid, aus Benzylacetamid mit amalgamierter Al-Folie in verd. A. Krystalle aus A., F. 118—119°.  $\beta$ -Oxy- $\beta$ -phenyl- $\alpha$ -methylpropionamid, C<sub>10</sub>H<sub>13</sub>O<sub>2</sub>N, aus  $\alpha$ -Benzoylpropionamid. Tafeln aus Äthylacetat-PAc., F. 134—135°. Ausbeute infolge Bldg. ölig. Nebenprodd. gering.  $\beta$ -Oxy- $\beta$ -phenyl- $\alpha$ -äthylpropionamid, C<sub>11</sub>H<sub>15</sub>O<sub>2</sub>N, aus  $\alpha$ -Benzoylbutyramid. Nadeln, F. 134—135°. Aus den Nebenprodd. wurde eine geringe Menge einer offenbar diastereoisomeren Verb. isoliert, Nadeln, F. 128—131°. —  $\beta$ -Amino- $\alpha$ -phenyläthylalkohol, aus  $\beta$ -Oxy- $\beta$ -phenylpropionamid u. k. NaOBr-Lsg. HCl-Salz, F. 175—177°. Benzoylderivat, F. 146—148°.  $\beta$ -Amino- $\alpha$ -phenylpropylalkohol (*d,l*-Norisoephedrin), aus  $\beta$ -Oxy- $\beta$ -phenyl- $\alpha$ -methylpropionamid. Als Zwischenprod. entsteht ein gegen h. W. u. h. A. sehr beständiges Bromamid, Prismen aus Essigester, F. 116—117°, das selbst durch 13%ig. NaOH bei 60° erst in 1 Stde. vollständig zers. wird. HCl-Salz des Amids, Nadeln, F. 169—170°. (J. chem. Soc. London 1934. 1988—91. Dez. Nottingham, Univ. College.) OSTERTAG.

**Pierre Carré** und **David Libermann**, *Über die Darstellung der Säurechloride mittels Thionylchlorids*. Gewisse Säuren reagieren mit SOCl<sub>2</sub> schwer oder gar nicht (vgl. MC MASTER u. AHMANN, C. 1928. I. 1384). Vff. haben gefunden, daß man einige dieser Säuren mit der äquimolaren Menge SOCl<sub>2</sub> in Ggw. von Pyridin in ihre Chloride überführen kann, u. zwar oft mit vorzüglicher Ausbeute. Die Arbeitsweise muß der Natur der Säure angepaßt werden. Gewisse Dicarbonsäuren (z. B. Phthal- u. Camphersäure) werden durch SOCl<sub>2</sub> in ihre Anhydride umgewandelt. Während nun die Anhydride der Monocarbonsäuren durch SOCl<sub>2</sub> leicht u. glatt in die Chloride übergeführt werden, gelingt dies beim Phthalsäureanhydrid auch in Ggw. von Pyridin nicht. — *p*-Nitrobenzoylchlorid. 16,7 g *p*-Nitrobenzoesäure in 50 ccm absol. Ä. suspendieren, 8 g Pyridin, dann allmählich Lsg. von 12 g SOCl<sub>2</sub> in 20 ccm Ä. u. schließlich noch etwas HCl-haltigen Ä. zugeben, vom Pyridinhydrochlorid filtrieren usw. — *p*-Brombenzoylchlorid. 19 g *p*-Brombenzoesäure u. 16 g Pyridin erwärmen, Fl. langsam in 12 g SOCl<sub>2</sub> gießen, mit Chlf. aufnehmen, HCl-Gas einleiten, filtrieren u. einengen. — *Terephthaloylchlorid*. Wie vorst., aber mit 4 Moll. Pyridin u. 2 Moll. SOCl<sub>2</sub> auf 1 Mol. Säure u. mit Ä. statt Chlf. Ausbeute fast quantitativ. — *Trichlor- u. Dichloracetylchlorid*. Analog. Ausbeuten 90 u. nur 25%. — Oxalsäure reagiert mit SOCl<sub>2</sub> allein nicht u. wird in Ggw. von Pyridin wie folgt zers.:



(C. R. hebd. Séances Acad. Sci. 199. 1422—23. 1934.)

LINDENBAUM.

**C. R. Noller**, *o-Toluamid*. In 90—92% Ausbeute erhält man *o*-Toluylsäureamid, F. 141—141,5°, aus *o*-Tolunitril mit einer Na-alkal. Lsg. von H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> bei 50° (3 Stdn.). Durch dieses Verff. können im allgemeinen Säureamide in 50—60% Ausbeute aus aliphat.



Nitrilen u. in 80—95% Ausbeute aus aromat. Nitrilen dargestellt werden. (Organ. Synthesen 13. 94—95. 1933.)

BEHRLE.

**Richard Weiss**, *Benzalphthalid*. Erhitzen von Phthalsäureanhydrid u. Phenyl-essigsäure in Ggw. von Na-Acetat auf 230—240° liefert in 71—74% Ausbeute *Benzal-phthalid*, F. 100—101°. (Organ. Synthesen 13. 10—11. 1933.)

BEHRLE.

**Raymond M. Hann**, *5-Chlorveratrylidenhippursäure und einige ihrer Derivate*. (Vgl. C. 1934. I. 3585. II. 3113.) *5-Chlorveratrylidenhippursäureazlacton*, C<sub>18</sub>H<sub>14</sub>O<sub>4</sub>NCl. 5 g 5-Chlorveratrumaldehyd, 4,5 g Hippursäure, 2 g geschm. Na-Acetat u. 25 cm Acetanhydrid ½ Stde. auf Dampfbad erhitzt, 100 cm W. zugefügt. Aus A. goldgelbe Nadelbüschel, F. (korr.) 161°. — *5-Chlorveratrylidenhippursäure*, C<sub>18</sub>H<sub>16</sub>O<sub>5</sub>NCl. Voriges mit ca. 2%ig. NaOH bis zur Lsg. gekocht, mit HCl gefällt. Aus 50%ig. A. farblose Nadeln, F. (korr.) 192°. — *Amid*, C<sub>18</sub>H<sub>17</sub>O<sub>4</sub>N<sub>2</sub>Cl. Azlacton mit A. u. starkem wss. NH<sub>4</sub>OH ½ Stde. erhitzt, W. zugefügt. Aus A. mkr. Plättchen, F. (korr.) 213—214° (Zers.). — *Anhydroimid*, C<sub>18</sub>H<sub>15</sub>O<sub>3</sub>N<sub>2</sub>Cl. Voriges mit 4%ig. NaOH gekocht; erst Lsg., dann gelber Nd.; jetzt mit HCl angesäuert. Aus viel A. gelbe Nadeln, F. (korr.) 286—287°. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>-Lsg. tief rot. — *Methylester*, C<sub>19</sub>H<sub>18</sub>O<sub>5</sub>NCl. Azlacton mit absol. CH<sub>3</sub>OH u. einem Körnchen NaOH 8 Min. gekocht, W. bis zur Krystallisation zugegeben. Aus 50%ig. A. Nadeln, F. (korr.) 135°. — *Äthylester*, C<sub>20</sub>H<sub>20</sub>O<sub>5</sub>NCl. Analog. Nadeln, F. (korr.) 104°. (J. Washington Acad. Sci. 24. 464—66. 1934. Washington [D. C.], Lab. von J. P. WETHERILL.)

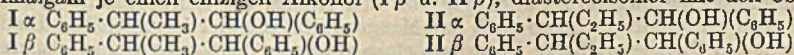
LINDENBAUM.

**G. Martinez**, *Die zwei Modifikationen des 4,2',3',4',6'-Pentamethoxychalkons*. (Vgl. BARGELINO u. ZORAS, C. 1934. II. 1918.) Die kristallograph. Unters. ergibt für die stabile Phase (F. 111—112°) monokline Struktur mit  $a : b : c = 1,1267 : 1 : 0,83412$ , für die labile Phase triklone Struktur mit  $a : b : c = 0,5660 : 1 : 0,7514$ . (Rend. Seminar. Fac. Sci. R. Univ. Cagliari 3. 147. Cagliari, Univ., Mineralog. Inst.) R. K. MÜLLER.

**A. M. Sadler und G. Powell**, *Orthophenylbiphenyle und „asynchrone Rotation“*. Vff. untersuchen einige o-Phenylbiphenyle auf opt. Aktivität. Eine Trennung in die opt. Komponenten konnte nicht durchgeführt werden. Daran werden theoret. Erörterungen geknüpft. — *2-Phenyl-6'-carboxybiphenyl*, aus 2-Joddiphenyl, o-brombenzoesaures Äthyl u. Kupferbronze u. anschließender Verseifung mit KOH in 50%ig. A. Krystalle aus 50%ig. Essigsäure, F. 143—144,5°; dabei als Nebenprod. 2,6'-Diphenylbiphenyl, F. 117—119°. — *o-Phenylbiphenyl*, durch Erhitzen des Ag-Salzes des 2-Phenyl-6'-carboxybiphenyls, F. 56°; *2-Phenyl-6'-carboxybiphenyl*, *Strychninsalz*, F. 215°,  $[\alpha]_{5461}^{25} = -42^{\circ}$  (—43°) in Chlf.; *Phenyläthylaminsalz*, F. 115—116°,  $[\alpha]_{5461}^{25} = -4,1^{\circ}$  in A. — *2-Nitro-6'-methylidiphenyl*, aus o-Jodnitrobenzol, o-Jodtoluol u. Cu, F. 64—65°; *2,6'-Di-(o-tolyl)-biphenyl* aus 2-Jod-6'-methylbiphenyl u. Cu, Krystalle aus Methylalkohol, F. 113—114°; *2-(o-Tolyl)-6'-carboxybiphenyl* aus 2-Jod-6'-methylbiphenyl, o-brombenzoesaures Äthyl u. Cu, anschließend Verseifung, Krystalle aus 50%ig. Essigsäure, F. 130,5—131,5°; *Strychninsalz*, F. 210°,  $[\alpha]_{5461}^{25} = -46,5^{\circ}$  in Chlf.; *Phenyläthylaminsalz*, F. 123—126°,  $[\alpha]_{5461}^{25} = -3,5^{\circ}$  in Chlf. — *2-Methyl-6-nitrobiphenyl* aus 3-Nitro-2-bromtoluol, Jodbenzol u. Cu, Krystalle aus A., Kp.<sub>3</sub> 155°, F. 105—106°. — *2-Methyl-6-aminobiphenyl*, aus vorst. Prod. durch Red. Kp.<sub>2</sub> 144 bis 145°, F. 43—44°; daraus nach SANDMEYERSCHER Rk. *2-Methyl-6-jodbiphenyl*, Kp.<sub>1</sub> 135°, Krystalle aus PAe., F. 29—30°. — *2-Nitro-6-carboxybiphenyl* aus Jodbenzol, 3-Nitro-2-brombenzoesaures Methyl u. Cu, anschließend Hydrolyse mit 70%ig. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, Krystalle aus 50%ig. Essigsäure, F. 187—188°. — *2-Nitro-6'-carboxybiphenyl*, aus o-brombenzoesaures Äthyl, o-Jodnitrobenzol u. Cu, anschließend Hydrolyse, F. 165—166,5°. (J. Amer. chem. Soc. 56. 2650—53. 1934.)

BREDERECK.

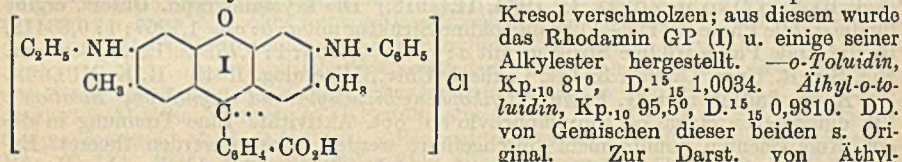
**Fernand Kayser**, *Über die beiden diastereoisomeren 1,2-Diphenylpropanole-(I) und 1,2-Diphenylbutanole-(I). Ausschließliche Gewinnung jedes der beiden Diastereoisomeren*. (Vgl. C. 1933. I. 3709; ferner TIFFENEAU, LÉVY u. Vff., C. 1933. II. 1030.) Vff. hat an 2 weiteren Beispielen untersucht, ob sich allgemein nur ein einziger der beiden theoret. möglichen diastereoisomeren Alkohole bei den folgenden 3 Rkk. bildet: 1. Einw. eines RMgX auf einen  $\alpha$ -substituierten Phenylacetaldehyd; 2. Red. eines Alkyldesoxybenzoin; 3. Einw. eines RMgX auf das eine oder andere der beiden Stilbenoxyde. — Durch Einw. von C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>MgBr auf Phenylmethylacetaldehyd (2-Phenylpropanal) oder Phenyläthylacetaldehyd (2-Phenylbutanal) entstand je ein einziger Alkohol (I  $\alpha$  u. II  $\alpha$ ). Ebenso ergab die Red. des Methyl- u. Äthyl-desoxybenzoin mit Na u. A. oder mit Na-Amalgam je einen einzigen Alkohol (I  $\beta$  u. II  $\beta$ ), diastereoisomer mit den obigen.





Schließlich wurde durch Einw. von  $\text{CH}_3\text{MgBr}$  bzw.  $\text{C}_2\text{H}_5\text{MgBr}$  auf Stilbenoxyd wieder nur je ein Alkohol erhalten, u. zwar mit  $\text{CH}_3\text{MgBr}$  I  $\alpha$ , mit  $\text{C}_2\text{H}_5\text{MgBr}$  II  $\beta$ . Diese merkwürdige Erscheinung beim Ersatz von  $\text{CH}_3$  durch  $\text{C}_2\text{H}_5$  kann entweder dieser letzten Rk. oder den beiden anderen Rkk. zugeschrieben werden. Man muß annehmen, daß sich die Substituenten an dem das OH tragenden C-Atom in verschiedener Reihenfolge anordnen, wenn bei ein u. derselben Rk. ein Radikal ( $\text{CH}_3$ ) durch ein anderes ( $\text{C}_2\text{H}_5$ , Benzyl) ersetzt wird. — *Diastereoisomere 1,2-Diphenylpropanole-(I)*. I  $\alpha$ , Kp.<sub>17</sub> 180 bis 182°; *Phenylcarbammat*, F. 116°. I  $\beta$ , Kp.<sub>17</sub> 180—182°, zu Kristallen, F. 48°, erstarrend; *Phenylcarbammat*, F. 122°. — *Diastereoisomere 1,2-Diphenylbutanole-(I)*. II  $\alpha$ , Kp.<sub>18</sub> 182—184°; *Phenylcarbammat*, F. 119°. II  $\beta$ , F. 82°; *Phenylcarbammat*, F. 124°. (C. R. hebdom. Séances Acad. Sci. 199. 1424—26. 1934.) LINDENBAUM.

**Hans Eduard Fierz-David und Jean-Pierre Rufener, Zur Kenntnis des Monoäthyl-o-toluidins und einiger daraus erhältlicher Rhodamine.** Die Äthylierung des o-Toluidins ist in der Literatur ungenügend beschrieben; die vorliegenden Angaben sind techn. unbefriedigend. Es gelingt verhältnismäßig leicht, o-Toluidin u. Monoäthyl-o-toluidin durch fraktionierte Dest. zu trennen; außerdem kann man die Äthylierung so leiten, daß kein Diäthyl-o-toluidin auftritt. Da das abfallende Gemisch von o-Toluidin u. Monoäthylderiv. wieder in den Prozeß zurückgeht, kann man quantitative Ausbeuten erzielen. Äthylierungsvers. mit J als Katalysator verliefen ungünstig, dagegen erhält man mit A. u.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  sehr befriedigende Ergebnisse. Das Äthyl-o-toluidin wurde zu 2-Äthylaminotoluol-4-sulfonsäure sulfuriert u. diese zum entsprechenden



Kresol verschmolzen; aus diesem wurde das Rhodamin GP (I) u. einige seiner Alkylester hergestellt. — *o-Toluidin*, Kp.<sub>10</sub> 81°, D.<sub>15</sub><sup>15</sup> 1,0034. *Äthyl-o-toluidin*, Kp.<sub>10</sub> 95,5°, D.<sub>15</sub><sup>15</sup> 0,9810. DD. von Gemischen dieser beiden s. Original. Zur Darst. von Äthyl-o-toluidin erhitzt man 380 g o-Toluidin mit 195 g A. u. 57 g konz.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  in einem emaillierten Autoklaven 12 Stdn. auf 200°, kocht das Basengemisch mit wss. NaOH, macht stark alkal., trennt im Scheidetrichter ab, trocknet mit festem NaOH u. dest. in einer 60 cm hohen Kolonne nach J. FREY (Abb. s. Original). Bldg. von Diäthyl-o-toluidin ließ sich nicht nachweisen. — Vers., o-Toluidin u. Äthyl-o-toluidin über die HCl-Salze zu trennen, waren erfolglos; obenso gelang es nicht, das Basengemisch zu sulfurieren u. die sulfonsauren Salze zu trennen; die Löslichkeitsunterschiede reichen dafür nicht aus; Löslichkeit der freien 2-Amino-, 2-Mono- u. Dimethylamino- u. 2-Mono- u. Diäthylaminotoluol-4-sulfonsäuren u. ihrer Na- u. K-Salze in W. bei 17° s. Original. — *Äthylester des Rhodamins GP*, aus I mit absol. A. u. überschüssiger konz.  $\text{H}_2\text{SO}_4$ . Das HCl-Salz bildet metall. glänzende Blättchen. Wegen weiterer Alkylester wird auf die Dissertation von J. P. RUFENER (E. T. H., Zürich 1933) verwiesen. — Die in den Laboratorien üblichen *Fraktionieraufsätze* sind meist wenig wirksam, weil sie die Grundprinzipien der Dephlegmation außer acht lassen. (Helv. chim. Acta 17. 1452—59. 1934. Zürich, Org. Chem. Techn. Labor. d. E. T. H.) OSTERTAG.

**R. C. Fuson und J. T. Walker, 1,4-Dibenzoylbutan.** Mit  $\text{SOCl}_2$  aus Adipinsäure erhaltenes Adipylchlorid liefert mit  $\text{C}_6\text{H}_6$  (+  $\text{AlCl}_3$ ) in ca. 80% Ausbeute 1,4-Dibenzoylbutan, F. 106—107°. (Organ. Syntheses 13. 32—34. 1933.) BEHRLE.

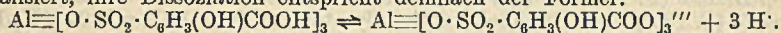
**Georg Walter, Notiz über die Einwirkung von Chlorsulfonsäure auf Naphthalin.** Während Chlorsulfonsäure bei der Einw. auf Naphthalin unter den üblichen Bedingungen Sulfochloride liefert, erhält Vf. beim Arbeiten bei 180° (10 Stdn.) im Einschmelzrohr *Tetrachlorphthalsäureanhydrid* (I),  $\text{C}_8\text{O}_3\text{Cl}_4$ , durch Sublimation Nadeln, F. 255°. Die Darst. eines Trisulfochlorids unter variierten Bedingungen gelang nicht. I wird durch Kondensation mit Glycerin (10 Stdn. auf 100°, dann 20 Stdn. auf 170°) in ein härteres *Glyptalharz* übergeführt, Erweichungspunkt ca. 260°. (Mh. Chem. 64. 287—88. Aug. 1934. Wien, Univ.) SCHICKE.

**N. N. Woroshow jr., Über die Sulfurierungsreaktion.** Die theoret. Seite von JOFFES (C. 1935. I. 392) physikal.-chem. Unterss. der Sulfurierung des Naphthalins krit. besprechend, kommt Vf. zu folgenden Schlüssen: Die vermeintliche Konstante des Sulfurungsgleichgewichts ist abhängig von den Konz. der Schwefelsäure u. der entstehenden Sulfosäuren, ebenso auch das Mengenverhältnis der isomeren Rk.-Prodd. im Moment des Gleichgewichtes. Unterhalb eines gewissen Wertes der Schwefelsäurekonz.

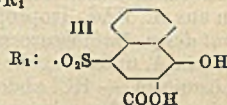
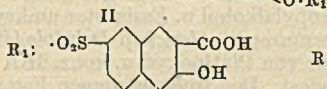
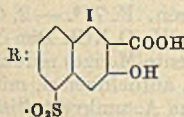
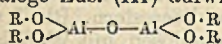


findet prakt. keine Sulfierung statt. (Anilinfarben-Ind. [russ.: Anilinokrassotschnaja Promyschlennost] 4. 84—87. 1934. Staatliches Inst. f. Hochdruckarbeiten.) MAURACH.

Mieczysław Dominikiewicz, *Die Aluminiumsulfonate und Alumosulfosäuren der aromatischen Reihe und deren Befähigung zu gewissen synthetischen Reaktionen.* Die Al-Verbb.  $\text{Al}(\text{OSO}_2\text{R})_3$  (R = Phenol, Benzoesäure oder Salicylsäure) sind gut l. in W. Man erhält sie entweder durch Einw. von frisch gefälltem  $\text{Al}(\text{OH})_3$  auf die wss. Lsgg. der Sulfosäuren, oder aus den Lsgg. deren Ba-Salze u. Al-Sulfat. Die 3 Verbb. unterscheiden sich scharf in ihrem Verh. gegen Alkali: Das Al-Salz der p-Phenolsulfosäure wird durch  $\text{NH}_3$ ,  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  u.  $\text{NaOH}$  zers. unter Bldg. von  $\text{Al}(\text{OH})_3$ , während das p-Benzoesäuresulfonat durch  $\text{NH}_3$  u.  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  nicht angegriffen u. durch  $\text{NaOH}$  gespalten wird; auf das Sulfosalicylat sind die 3 Alkalien ohne Einw.; die Verb. wird durch Alkali nur neutralisiert, ihre Dissoziation entspricht demnach der Formel:



Auch die Al-Verb. der 4-Sulfo-1-oxy-2-naphthoesäure wird durch Alkali nicht angegriffen. Die Beständigkeit der Al-Salze ist demnach abhängig von der Ggw. saurer Substituenten am Phenylkern; Ggw. einer OH- u. COOH-Gruppe genügen zur vollständigen Stabilisierung des Al im Mol. Die 5- bzw. 7-Sulfo-3-oxy-2-naphthoesäure ergab Isomere ganz verschiedener Zus., u. zwar wurden die Verbb. I bzw. II erhalten, während das Al-Salz der 4-Sulfo-1-oxy-2-naphthoesäure eine der Sulfosalicylverb. analoge Zus. (III) aufwies.



Die Verbb. I u. II verhielten sich ebenso wie die Sulfosalicylverb. Auch das Al-Salz der 1-Oxy-2-sulfo-4-benzoesäure verhielt sich gleich der Sulfosalicylverb. Die Lage der OH- u. COOH-Gruppe im Kern ist also ohne Einfluß auf die Beständigkeit des Al. Die Erscheinung läßt sich nur mit den Eigg. mancher Alumosilicatverbb. vergleichen, u. hängt in erster Linie von den Eigg. des  $\text{Al}(\text{OH})_3$  ab. Die amphotären Eigg. des  $\text{Al}(\text{OH})_3$  sind in beiden Richtungen schwach ausgeprägt. In Verbb., in welchen es eine mehrbas. Säure unvollständig sättigt, erscheint ein saurer Charakter des Ganzen, sowohl von seiten der Säure, wie von seiten des  $\text{Al}(\text{OH})_3$ ; letzteres funktioniert selbst weiter wie eine starke Säure. Solche Verbb. findet man unter den Alumosulfonaten, deren typ. Vertreter das Kaolin u. dessen Derivv. sind. Die Eigg. der Al-Verbb. der Sulfosäuren zwingen zur Unterscheidung zwischen eigentlichen Salzen — Al-Sulfonaten u. wahren Alumosulfosäuren, bei welchen das Al als Bestandteil des negativen Ions erscheint. Zu den ersteren gehören die Al-Salze der Phenolsulfosäuren, zu den letzteren die der Oxycarbonsäuren. Die Al-Salze der Carbonsäuren gehören zur zweiten Gruppe nur hinsichtlich ihres Verh. gegenüber schwachen Alkalien, sonst aber zu den gewöhnlichen Al-Sulfonaten. Die wahren Alumosulfosäuren widerstehen auch der Einw. von Essigsäure u. lassen sich deshalb z. B. in die entsprechenden Acetomercuriderivv. überführen, welche auch durch Alkalien nicht zers. werden.

*Alumo-p-sulfobenzoesäure*,  $\text{Al}(\text{O} \cdot \text{SO}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{COOH})_3$ , aus dem Ba-Salz der p-Sulfobenzoesäure in h. W. u. der berechneten Menge  $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ ; weißes, in W. ll. Pulver. — *Alumo-m-sulfobenzoesäure*, Bldg. analog; weißes Pulver, ll. in W. — *Alumo-5-sulfosalicylsäure*,  $\text{Al}(\text{C}_7\text{H}_5\text{O}_6\text{S})_3$ ; hygroskop.; die Lsgg. in W. u. A. zeigen violettblaue Fluoreszenz, die wss. Lsg. wird durch  $\text{FeCl}_3$  rot gefärbt. — *Alumo-3-sulfo-4-oxybenzoesäure*, kristallin. — *Alumo-4-sulfo-1-oxy-2-naphthoesäure*,  $\text{Al}(\text{C}_{11}\text{H}_7\text{O}_6\text{S})_3$ ; monoklin. Tafeln; die alkal. wss. Lsg. fluoresciert violettblau; wird durch  $\text{FeCl}_3$  blau gefärbt. — *Alumo-5- u. -7-sulfo-3-oxy-2-naphthoesäuren*: Die 7-Sulfoverb. kristallisiert nicht beim Einengen der Lsg. u. fluoresciert in wss. Lsg. Die 5-Sulfoverb.,  $\text{Al}_2\text{O}(\text{C}_{11}\text{H}_7\text{O}_6\text{S})_4$ , bildet hellgelbe Säulen; fluoresciert in wss. Lsg. schwach blau, nach Alkalizusatz grünlich. — *Alumo-5-sulfo-3-acetylmecurisalicilsäure*,  $\text{Al}(\text{C}_8\text{H}_7\text{O}_6\text{SHg})_3$ , aus Alumosulfosalicylsäure in möglichst wenig h. Essigsäure u. 3 Mol. Hg-Acetat; Krystallpulver; schm. nicht; l. in Alkalicarbonaten ohne Zers. (Arch. Chemji Farmacji 1. 93—106. 1934. Warschau, Hygien. Inst.)

SCHÖNFELD.

Walter Hüchel und Karl Kumetat, *Zur Reinigung von Alkoholen über ihren p-Nitrobenzoesäureester.* Über das cis- $\beta$ -Dekalol, F. 18°. Vff. benutzen zur Charakteri-



sierung u. Reindarst. des *cis*- $\beta$ -Dekalols (F. 18°) den *p*-Nitrobenzoesäureester. Die Schwierigkeiten der Esterverseifung wurden hierbei durch katalyt. Hydrierung des Nitrobenzoesäureesters in alkoh. Lsg. umgangen. Die gebildeten *p*-Aminobenzoesäureester konnten alkal. leicht verseift werden. Zur Trennung des *cis*- $\beta$ -Dekalols (F. 18°) vom isomeren *trans*- $\beta$ -Dekalol (F. 75°) wurde perhydriertes  $\beta$ -Naphthol der Reihe nach über den sauren Phthalsäureester, *p*-Nitro- u. *p*-Aminobenzoesäureester, schließlich noch über den sauren Bernsteinsäureester gereinigt. — Durch Aufnahme von Auftau- u. Erstarrungskurven mittels Thermoelement wurden für das *cis*- $\beta$ -Dekalol (F. 18°) mit Sicherheit 2 Formen vom F. 18 u. 31° festgestellt, die sich außerordentlich langsam umwandeln. Vff. vermuten, daß die beobachteten F.F. dem rac. Gemisch u. der rac. Verb. zugehören, die sich mit geringer Geschwindigkeit aus der *d*- u. der *l*-Form bilden müßte. — *cis*- $\beta$ -Dekalol (F. 18°) läßt sich in einfacher Weise auch durch Umlagerung des *cis*- $\beta$ -Dekalols (F. 105°) mit Kupferchromitkatalysator bei 105—110° u. 30 at H<sub>2</sub>-Druck darstellen. Das Gemisch wird über den sauren Phthalsäureester getrennt. Bei höheren Temp. (160°) steht *trans*- $\beta$ -Dekalol (F. 75°).

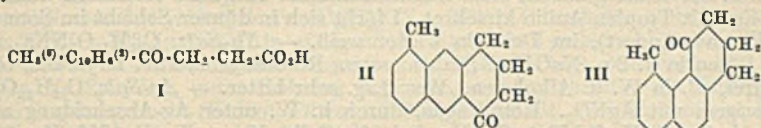
Versuche. 1. Trennung des *cis*- $\beta$ -Dekalols (F. 18°) vom *trans*- $\beta$ -Dekalol (F. 75°): Durch Hydrieren von  $\beta$ -Naphthol mit Ni-Katalysator wird ein Dekalolgemisch erhalten, aus welchem *cis*- $\beta$ -Dekalol (F. 105°) auskristallisiert. Die fl. bleibenden Anteile mit Phthalsäureanhydrid umsetzen. Durch Umlösen des Rk.-Prod. aus Aceton u. wss. Aceton erhält man das Phthalat des *cis*- $\beta$ -Dekalols (F. 18°), F. 145—154°. Phthalat verseifen u. *cis*- $\beta$ -Dekalol (F. 18°) in Pyridin mit *p*-Nitrobenzoylchlorid verestern. Rk.-Prod. aus A. umkristallisieren. F. 75—76°. Zur Reinigung in k. Aceton lösen, mit W. fällen, dann aus A., P.Ae., Isopropylalkohol u. Essigester umkristallisieren. F. 77°. — 2. Chlorhydrat des *p*-Aminobenzoesäureesters des *cis*- $\beta$ -Dekalols (F. 18°), C<sub>17</sub>H<sub>23</sub>O<sub>2</sub>NCl: Den Nitrokörper in A. unter Zugabe von Platinoxyd u. konz. HCl (äquivalente Menge) reduzieren. — Lösungsm. + HCl abdest. Den freigewordenen Ester in Chlf. aufnehmen u. mit gasförmiger HCl das salzsaure Salz ausfällen, F. 216°. Dasselbe aus A. umkristallisieren, hieraus durch Kochen mit W. den freien Ester, F. 155°. — 3. Verseifung des *p*-Aminobenzoesäureesters: Durch Kochen mit alkoh. Lauge. — 4. Saurer Bernsteinsäureester des *cis*- $\beta$ -Dekalols (F. 18°), C<sub>14</sub>H<sub>20</sub>O<sub>4</sub>: Aus Dekalol (F. 18°) u. Bernsteinsäureanhydrid. F. 59° aus P.Ae. — 5. Trennung des *trans*- $\beta$ -Dekalols (F. 53°) vom *trans*- $\beta$ -Dekalol (F. 75°): Aus einem techn. Dekalolgemisch *trans*- $\beta$ -Dekalol (F. 75°) auskristallisieren lassen u. die fl. Anteile im Vakuum fraktionieren. In der ersten Fraktion *trans*- $\beta$ -Dekalol (F. 53°) angereichert. Dasselbe mit *p*-Nitrobenzoylchlorid verestern. Rk.-Prod. mit wenig A. erwärmen. Ester des *trans*- $\beta$ -Dekalols (F. 75°) bleibt ungel. Alkoh. Lsg. mit W. fällen. Operation mehrmals wiederholen. Den *p*-Nitrobenzoesäureester des Dekalols (F. 53°) vom F. 100—110° nach 2. reduzieren u. aufnehmen. — Hydrochlorid des *p*-Aminobenzoesäureesters, C<sub>17</sub>H<sub>23</sub>O<sub>2</sub>NCl, F. 167—168°; *p*-Aminobenzoesäureester, C<sub>17</sub>H<sub>23</sub>O<sub>2</sub>N. Aus vorigem mit verd. Sodalg. F. 118°. — Durch Verseifung des Esters im N<sub>2</sub>-Strom *trans*- $\beta$ -Dekalol (F. 53°). *p*-Nitrobenzoat des reinen Dekalols (F. 53°), C<sub>17</sub>H<sub>21</sub>O<sub>4</sub>N: Gelbe Blättchen aus A. F. 112°. — Saurer Bernsteinsäureester des *trans*- $\beta$ -Dekalols (F. 53°), C<sub>14</sub>H<sub>20</sub>O<sub>4</sub>, F. 64° aus P.Ae. — *p*-Nitrobenzoat des Dekalols (F. 75°), F. 141°. — Hydrochlorid des *p*-Aminobenzoats (Dekalol, F. 75°), C<sub>17</sub>H<sub>23</sub>O<sub>2</sub>NCl: Nadeln aus A. F. 211—213°. — *p*-Aminobenzoat (Dekalol, F. 75°), C<sub>17</sub>H<sub>23</sub>ON, F. 103—104° aus P.Ae. — Hydrochlorid des *p*-Aminobenzoats des *trans*- $\alpha$ -Dekalols (F. 49°), F. 180—182°. — *p*-Aminobenzoat des *trans*- $\alpha$ -Dekalols (F. 49°), F. 143° aus A. — F. des *cis*- $\beta$ -Dekalols (F. 18°): a) Das frisch dest. Dekalol in Kältemischung kristallisieren lassen. Haltepunkt der Schmelzkurve 18 bis 19°. — b) Auf +15° unterkühlen. Haltepunkt der Erstarrungskurve +18°. — c) Auftaukurve nach 1 Stde. gemessen. Oberhalb 19° noch eine geringe Trübung ungeschm. — d) Der Schmelzfluß von c bei +24° im Thermostaten aufbewahrt. Langsame Kristallisation; nach 5 Tagen beendet. Haltepunkt der Schmelzkurve 30—31°. — e) Schmelzfluß von d bei 5° über Nacht aufbewahrt; rasche Kristallisation. Haltepunkt der Schmelzkurve 27—31°. — f) Dekalol 2 Tage bei 0°, dann 9 Tage bei +29° aufbewahrt. Haltepunkt der Schmelzkurve 30—31°. — g) Dekalol 3 Tage bei +36° aufbewahrt. Keine Kristallisation. — h) Dekalol 1 Jahr sich selbst überlassen. Haltepunkt der Auftaukurve +33°. Nach völligem Auftauen zur Kristallisation. Haltepunkt bei 17,2°. (Ber. dtsh. chem. Ges. 67. 1890—93. 1934. Greifswald, Chem. Inst. d. Univ.)

KALTSCHMITT.

Robert D. Haworth und George Sheldrick, *Synthese von Alkylphenanthrenen*. VIII. Versuchte Synthese von 4,5-Dimethylphenanthren. (VII. vgl. C. 1934. II. 1457.) Bei der Red. u. nachfolgenden Cyclisierung der auf einem langwierigen Wege (s. im



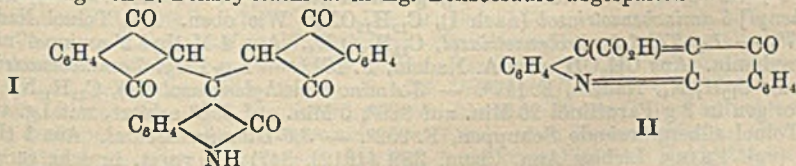
Versuchsteil) zugänglichen Methylnaphthoylpropionsäure (I) erhält man nicht, wie in den bisher von HAWORTH u. Mitarbeitern untersuchten Fällen, das in 4,5-Dimethylphenanthren überführbare Keton III, sondern das Anthracenderiv. II. Der Ringschluß ist schwer ausführbar u. liefert nur geringe Ausbeuten. Durch Umsetzung von II mit  $\text{CH}_3 \cdot \text{MgJ}$ , W.-Abspaltung u. Dehydrierung erhält man 1,5-Dimethylanthracen. — Bei der Cyclisierung von I behindert die  $\text{CH}_3$ -Gruppe die Bldg. von III. Aus ster. Überlegungen geht auch hervor, daß es nicht möglich ist, 2  $\text{CH}_3$ -Gruppen in die Stellungen 4 u. 5 des Phenanthrens einzuführen, ohne daß im Molekül übermäßige Spannungen auftreten.



Versuche.  $\beta$ -p-Methoxybenzoylpropionsäure,  $\text{C}_{11}\text{H}_{12}\text{O}_4$ , aus Succinanhydrid, Anisol u.  $\text{AlCl}_3$  in Nitrobenzol. F. 147—148°. Durch Red. mit amalgamiertem Zn u. konz.  $\text{HCl}$   $\gamma$ -p-Methoxyphenylbuttersäure,  $\text{C}_{11}\text{H}_{14}\text{O}_3$ , nach Reinigung über den Methyl-ester Nadeln aus PAc., F. 63—64°. 1-Keto-7-methoxy-1,2,3,4-tetrahydronaphthalin,  $\text{C}_{11}\text{H}_{12}\text{O}_2$ , durch Kochen von  $\gamma$ -p-Methoxyphenylbuttersäure mit  $\text{SOCl}_2$  u. Behandeln des Chlorids mit  $\text{AlCl}_3$  in Tetrachloräthan in der Kälte. Tafeln aus PAc., F. 66—67°, Kp.<sub>0.5</sub> 130—135°. Daraus durch Umsetzung mit  $\text{CH}_3 \cdot \text{MgJ}$ , Dest. u. Erhitzen des Prod. mit Se bis auf 295° 7-Methoxy-1-methylnaphthalin,  $\text{C}_{12}\text{H}_{12}\text{O}$ , Tafeln aus PAc., F. 47—48°, Kp.<sub>15</sub> 159—161°. 7-Oxy-1-methylnaphthalin,  $\text{C}_{11}\text{H}_{10}\text{O}$ , aus der Methoxyverb. u. konz. HBr in Eg. Nadeln aus verd. Essigsäure, F. 70—71°, Kp.<sub>15</sub> 178—180°. 7-Amino-1-methylnaphthalin,  $\text{C}_{11}\text{H}_{11}\text{N}$ , aus dem vorigen mit  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_3$  u. konz.  $\text{NH}_3$  bei 160—170°. Nadeln aus Methanol, F. 85—86°, Kp.<sub>15</sub> 180—185°. 7-Cyan-1-methylnaphthalin,  $\text{C}_{12}\text{H}_9\text{N}$ , aus der Diazoverb. des vorigen u.  $\text{CuCN}$ . Nadeln aus PAc., F. 71—72°. Liefert mit  $\text{CH}_3 \cdot \text{MgJ}$  in Ä. + Toluol 8-Methyl-2-naphthylmethylketon, Kp.<sub>15</sub> 175—180°. Hieraus mit Br in  $\text{Chlf.}$  8-Methyl-2-naphthylbrommethylketon,  $\text{C}_{13}\text{H}_{11}\text{OBr}$ . Prismen aus Bzl. + PAc., F. 99—100°.  $\beta$ -[8-Methyl-2-naphthoyl]-propionsäure,  $\text{C}_{15}\text{H}_{14}\text{O}_3$  (I), durch Umsetzung des Bromketons mit Na-Malonester in Bzl., Verseifen u. Erhitzen auf 180°. Nach Reinigung über den Methylester Prismen aus Bzl., F. 113—115°. Methylester,  $\text{C}_{15}\text{H}_{16}\text{O}_3$ , Prismen aus Methanol, F. 87—88°, Kp.<sub>0.5</sub> 185—190°. —  $\gamma$ -[8-Methyl-2-naphthyl]-buttersäure, durch Red. von I mit amalgamiertem Zn u.  $\text{HCl}$ . Ölig. Methylester,  $\text{C}_{16}\text{H}_{18}\text{O}_2$ , Kp.<sub>0.3</sub> 170—175°. — 1-Keto-5-methyl-1,2,3,4-tetrahydroanthracen,  $\text{C}_{15}\text{H}_{14}\text{O}$  (II), aus der Methylnaphthylbuttersäure durch Erhitzen mit  $\text{SOCl}_2$  u. Behandeln des Chlorids mit  $\text{AlCl}_3$  in Tetrachloräthan. Gelbliches Öl, Kp.<sub>0.5</sub> 180—190°. Durch Umsetzung mit  $\text{CH}_3 \cdot \text{MgJ}$ , Erhitzen mit konz.  $\text{HCO}_2\text{H}$  u. nachfolgendes Erhitzen mit Se auf 280—300° 1,5-Dimethylanthracen,  $\text{C}_{16}\text{H}_{14}$ , gelbliche Tafeln, F. 139—140°. Pikrat  $\text{C}_{16}\text{H}_{14} + \text{C}_6\text{H}_3\text{O}_7\text{N}_3$ , scharlachrote Nadeln aus Eg., F. 166—167°. 1,5-Dimethylanthrachinon,  $\text{C}_{16}\text{H}_{12}\text{O}_2$ , schwach gelbliche Nadeln aus Eg., F. 190°. (J. chem. Soc. London 1934. 1950—52. Dez. Newcastle-upon-Tyne, Univ. of Durham.) OSTERTAG.

Ossian Aschan und Arthur Schwalbe, *Neue Untersuchungen in der Gruppe der Furfurolfarbstoffe*. (Finska Kemistsamfund. Medd. 43. 48—54. 1934. — C. 1935. I. 695.) LINDENBAUM.

Waldemar M. Fischer und Arvid Cirulis, *Über die Kondensation von Isatin und Indandion-(1,3)*. Diese Kondensation erfolgt in alkoh. Lsg. ohne Zusatz eines Katalysators u. liefert als Hauptprod. die farblose Verb. I, daneben sehr wenig eines intensiv blauen Prod. I enthält 2 enolisierbare u. durch Metalle ersetzbare H-Atome; die Salze sind gefärbt, die Schwermetallsalze meist in W. unl. I bildet ein labiles Trimromderiv.; wahrscheinlich sind die H-Atome der CH-Gruppen u. des NH ersetzt. Bei Ersatz des Isatins durch N-Acetylisatin entsteht N-Acetyl-I. Dagegen wurde bei Verwendung von N-Benzoylisatin u. in Eg. Benzoesäure abgespalten u. Verb. II ge-



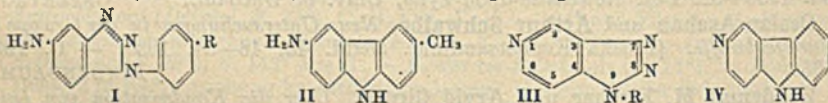


bildet. II entsteht auch, wenn man Isatin mit Indandion-(1,3) oder Bindon in alkal. Lsg. kondensiert.

Versuche. *Ozindol-3,3-diindandion* (I), C<sub>26</sub>H<sub>16</sub>O<sub>5</sub>N. H. konz. Lsgg. von 1 Teil Isatin u. 2 Teilen Indandion-(1,3) in absol. CH<sub>3</sub>OH oder A. zusammengießen, einige Tage stehen lassen, dunkelblaugrüne Krystalle absaugen, mit 2-n. NaOH erwärmen, von unl. blauem Nd. (F. 263°) filtrieren, mit Säure fällen. Aus Eg. farblose Krystalle, F. 240—241° (Zers.). Lsgg. in Eg., Nitrobenzol usw. rot unter teilweiser Zers., in Anilin u. Pyridin gelb, in Piperidin orange (Enolfarbe). Lsgg. in A., Glycerin u. besonders Pyridin in der Kälte gelblich, beim Erhitzen intensiv rot, beim Abkühlen wieder gelb. In sd. Eg. mit Tropfen Anilin kirschrot. I färbt sich in dünner Schicht im Sonnenlicht gelb (F. unverändert), im Dunkeln wieder weiß. — *Na-Salz*, C<sub>26</sub>H<sub>13</sub>O<sub>5</sub>NNa<sub>2</sub>, 5 H<sub>2</sub>O. Durch Lösen in h. 2-n. NaOH u. Stehenlassen. Rotorangen, kub. Krystalle, bei 120° wasserfrei, all. in W. u. Alkoholen. Wss. Lsg. sehr bitter. — *Ag-Salz*, C<sub>26</sub>H<sub>13</sub>O<sub>5</sub>NAg<sub>2</sub>. Aus vorigem mit AgNO<sub>3</sub>. Rotorangen, durch h. W. unter Ag-Abscheidung zers. — *Tribromderiv.*, C<sub>26</sub>H<sub>12</sub>O<sub>5</sub>NBr<sub>3</sub>. In Eg. bei 0°. Gelbe Krystalle, F. 175° (Zers.), ll. in wss. NaOH unter Br-Abspaltung. — *Pentaphenylhydrazon*, C<sub>56</sub>H<sub>45</sub>N<sub>11</sub>. In sd. Eg. Aus Bzl. braune Nadeln, F. 252° (Zers.). H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>-Lsg. k. rotbraun, h. grün. — *N-Acetyl-deriv.*, C<sub>28</sub>H<sub>17</sub>O<sub>6</sub>N. Darst. wie bei I. Aus Eg. weiße Krystalle, F. 222° (Zers.), l. in wss. NaOH unter Abspaltung des Acetyls. — *Chinolylenphenylketoncarbonsäure* (II), C<sub>17</sub>H<sub>9</sub>O<sub>3</sub>N. 1. Aus N-Benzoylisatin u. Indandion-(1,3) in sd. Eg. (2 Stdn.). 2. Gleiche Mengen Isatin u. Bindon in n. NaOH 12 Stdn. kochen, mit Essigsäure fällen, Bindon mit Eg. entfernen, aus w. NaOH + Essigsäure umfällen, aus Xylol umlösen. — Die Kondensation von Isatin u. Bindon in sd. Eg. ergab braune Nadeln, aus Trichloressigsäure, F. 310°. Lsg. in CH<sub>3</sub>ONa blau. (Liebigs Ann. Chem. 514. 261—67. 1934. Riga, Univ.)

LINDENBAUM.

O. Bremer, *Über die Bedeutung der Graebe-Ullmannschen Carbazolsynthese und deren Übertragung auf N-substituierte Pyridinotriazole*. Zunächst hat Vf. in bekannter Weise einige Benzotriazole vom Typus I dargestellt. Als diese Verb. in Paraffinöl erhitzt wurden, erfolgte nur im Falle R = CH<sub>3</sub> glatte Bldg. des Carbazolderiv. II, während in den anderen Fällen Verharzung u. Zers. eintrat. Aus diesen Verss. u. den vorhandenen Literaturangaben darf man schließen, daß die meisten monosubstituierten Carbazole mittels der GRAEBE-ULLMANNschen Synthese leicht zugänglich sind, daß aber die Darst. der disubstituierten Carbazole große Schwierigkeiten bereitet. — Ferner hat Vf. einige Pyridinotriazole vom Typus III synthetisiert, wobei das nach KOENIGS u. Mitarbeitern (C. 1924. II. 980. 1931. I. 3562) leicht zugängliche 3-Nitro-4-chlorpyridin als Ausgangsmaterial diente. Bemerkenswert ist, daß bei der Red. des 3-Nitro-4-anilinopyridins mit SnCl<sub>2</sub> u. HCl teilweise Cl in das Mol. eintrat; analoge Fälle vgl. KOENIGS u. Mitarbeiter (C. 1924. II. 978. 980). Vf. nimmt mit diesen Autoren an, daß das Cl die α-Stellung zum Pyridin-N einnimmt. Verss., die Triazole III durch Erhitzen zum Ringschluß zu bringen, waren nur im Falle R = C<sub>6</sub>H<sub>5</sub> von Erfolg, während in allen anderen Fällen Verharzung eintrat. Das so gebildete IV ist schon von ROBINSON u. THORNLEY (C. 1925. I. 87) auf anderem Wege dargestellt worden.



Versuche. *1-[p-Bromphenyl]-5-nitrobenzo-1,2,3-triazol*, C<sub>12</sub>H<sub>7</sub>O<sub>2</sub>N<sub>4</sub>Br. Durch Diazotieren von 4-Brom-2'-amino-4'-nitrodiphenylamin in alkoh. HCl. Aus Toluol oder Eg. gelbliche Nadelchen, F. 222°. — *1-[p-Bromphenyl]-5-aminobenzotriazol* (nach I), C<sub>12</sub>H<sub>9</sub>N<sub>4</sub>Br. Voriges in Eg. mit SnCl<sub>2</sub>-HCl reduziert, mit W. verd., bis zur Lsg. erwärmt (Kohle), mit konz. NaOH gefällt. Aus Toluol Nadeln, F. 171°. — *1-[p-Methoxyphenyl]-5-nitrobenzotriazol*, C<sub>13</sub>H<sub>10</sub>O<sub>3</sub>N<sub>4</sub>. Aus 4-Methoxy-2'-amino-4'-nitrodiphenylamin (F. 144 bis 145°) wie oben. Aus Toluol oder Eg. gelbliche Nadeln, F. 244—245°. — *1-[p-Methoxyphenyl]-5-aminobenzotriazol* (nach I), C<sub>13</sub>H<sub>12</sub>ON<sub>4</sub>. Wie oben. Aus Toluol Nadeln, F. 157°. — *1-p-Tolyl-5-nitrobenzotriazol*, C<sub>13</sub>H<sub>10</sub>O<sub>2</sub>N<sub>4</sub>. Aus 4-Methyl-2'-amino-4'-nitrodiphenylamin. Aus CH<sub>3</sub>OH oder A. Nadeln, F. 171°. — *1-p-Tolyl-5-aminobenzotriazol* (nach I), C<sub>13</sub>H<sub>12</sub>N<sub>4</sub>, Nadeln, F. 117°. — *3-Amino-6-methylcarbazol* (II), C<sub>12</sub>H<sub>12</sub>N<sub>2</sub>. 1 g des vorigen in 3 g Paraffinöl 20 Min. auf 320°, 5 Min. auf 350° erhitzt, mit Lg. verd. Aus Toluol silberglänzende Schuppen, F. 252°. — *3,6-Diaminocarbazol*. Aus I (R = NH<sub>2</sub>) (vgl. FRIES, Liebigs Ann. Chem. 389 [1912]. 347) wie vorst. in sehr geringer



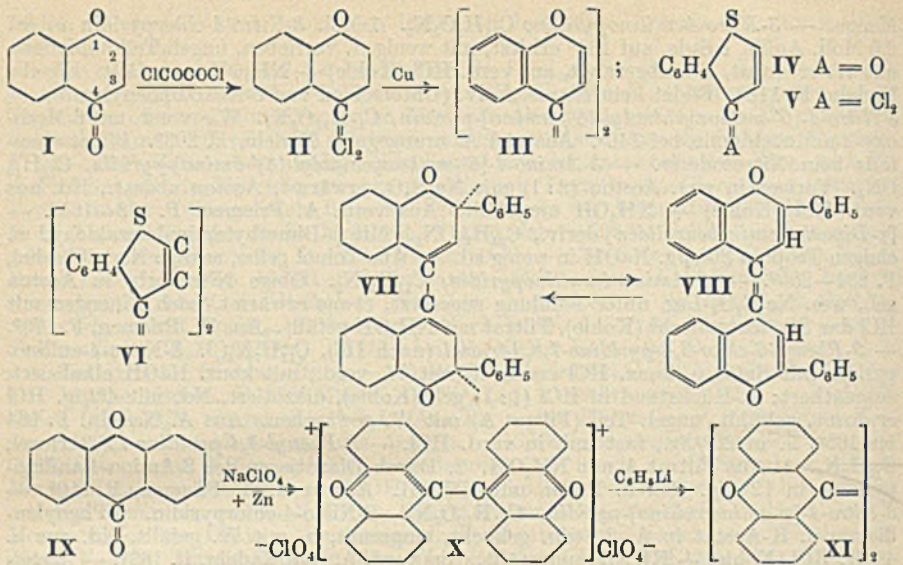
Menge. — 3-Nitro-4-anilinopyridin,  $C_{11}H_9O_2N_3$ . 1 Mol. 3-Nitro-4-chlorpyridin u. ca. 2,5 Moll. Anilin 1 Stde. auf 130° erhitzt, mit wenig Ä. verrieben, ungel. Teil abfiltriert, mit W. erwärmt, Nd. abgesaugt, aus verd. HCl (Kohle) + NH<sub>4</sub>OH umgefällt. Eigelbe Nadeln, F. 118°. Bildet kein Nitrosoderiv. (Unterschied von o-Nitrodiphenylamin). — 3-Nitro-4-[6'-methoxychinolyl-(8')-amino]-pyridin,  $C_{15}H_{12}O_3N_4$ . Wie vorst. mit 6-Methoxy-8-aminochinolin bei 140°. Aus viel Ä. orangefelbe Nadeln, F. 203°. Bildet ebenfalls kein Nitrosoderiv. — 3-Amino-4-[6'-methoxychinolyl-(8')-amino]-pyridin,  $C_{15}H_{14}ON_4$ . Voriges in wss. Aceton (2:1) mit Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>4</sub> erwärmt, Aceton abdest., Nd. aus verd. HCl (Kohle) + NH<sub>4</sub>OH umgefällt. Aus verd. A. Prismen, F. 163—164°. — [p-Dimethylaminobenzyliden]-deriv.,  $C_{24}H_{23}ON_5$ . Mit p-Dimethylaminobenzaldehyd u. einigen Tropfen 30%ig. NaOH in wenig sd. A. Aus Toluol gelbe, seidige Nadelbüschel, F. 234—235°. — 3-Amino-4-anilinopyridin,  $C_{11}H_{11}N_3$ . Obige Nitroverb. in Aceton gel., wss. Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>4</sub>-Lsg. unter Kühlung zugesetzt, etwas erwärmt, nach Einengen mit HCl das SO<sub>2</sub> fortgekocht (Kohle), Filtrat mit NH<sub>4</sub>OH gefällt. Aus W. Prismen, F. 170°. — 9-Phenyl-6-chlor-3,4-pyridino-7,8,9-triazol (nach III),  $C_{11}H_8N_4Cl$ . 3-Nitro-4-anilinopyridin mit SnCl<sub>2</sub> u. konz. HCl erwärmt, mit W. verd., mit konz. NaOH alkalisiert, ausgeäthert; Ä.-Rückstand in HCl (1:1) gel. (Kohle), diazotiert, Nd. mit 4%ig. HCl erwärmt, gekühlt, ungel. Teil (Filtrat A) mit W. gewaschen. Aus A. Nadeln, F. 164 bis 165°, ll. in 25%ig., fast unl. in verd. HCl. — 9-Phenyl-3,4-pyridino-7,8,9-triazol,  $C_{11}H_8N_4$ . 1. Aus Filtrat A mit NH<sub>4</sub>OH. 2. Durch Diazotieren des 3-Amino-4-anilinopyridins in 12%ig. HCl u. Füllen mit NH<sub>4</sub>OH. Aus verd. A. Prismen, F. 110°. — 3-Nitro-4-[p-aminoanilino]-pyridin,  $C_{11}H_{10}O_2N_4$ . 3-Nitro-4-chlorpyridin, p-Phenylendiamin u. K-Acetat in A. 2 Stdn. gekocht, eingengt, h. mit W. gefällt, Nd. aus h. 4%ig. HCl (Kohle) + NH<sub>4</sub>OH umgefällt. Aus verd. A. rote Nadeln, F. 163°. — Acetyl-deriv.,  $C_{13}H_{12}O_3N_4$ . Mit Acetanhydrid in sd. Bzl. Olivbraune Rhomben, aus verd. A. gelbe Prismen, F. 235—236°. — 3-Amino-4-[p-acetaminoanilino]-pyridin,  $C_{13}H_{14}ON_4$ . Aus vorigem in A. mit wss. Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>4</sub>-Lsg. wie oben. Aus W. Nadeln, F. 159°. — 9-[p-Acetaminophenyl]-3,4-pyridino-7,8,9-triazol (nach III),  $C_{13}H_{11}ON_5$ . Durch Diazotieren des vorigen. Aus W. Prismen, bei 295° noch nicht geschm. — 9-[p-Aminophenyl]-3,4-pyridino-7,8,9-triazol,  $C_{11}H_8N_5$ . Voriges mit konz. HCl u. A. gekocht, mit NH<sub>4</sub>OH gefällt. Aus A. Nadeln, F. 206—207°. — 9-[p-Nitrophenyl]-3,4-pyridino-7,8,9-triazol,  $C_{11}H_8O_2N_5$ . Obiges III (R = C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>) in Gemisch von HNO<sub>3</sub> (D. 1,4) u. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> eingetragel, 1/2 Stde. auf 50° erwärmt, in W. gegossen. Aus A. gelbliche Prismen, F. 222—223°. Daraus voriges durch Red. mit SnCl<sub>2</sub> u. konz. HCl. — 3-Nitro-4-[pyridyl-(2')-amino]-pyridin,  $C_{10}H_8O_2N_4$ . 1 Mol. 3-Nitro-4-chlorpyridin u. 2 Moll. 2-Aminopyridin 1 Stde. auf 150° erhitzt, mit W. gewaschen. Aus W. kanariengelbe Nadeln, F. 131—132°, zl. in Alkalien. — 3-Amino-4-[pyridyl-(2')-amino]-pyridin,  $C_{10}H_{10}N_4$ . Voriges mit wss. Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>4</sub> reduziert, mit HCl das SO<sub>2</sub> fortgekocht (Kohle), mit NH<sub>4</sub>OH gefällt. Aus W. Nadeln, F. 148—149°. — 9-[Pyridyl-(2')]-3,4-pyridino-7,8,9-triazol (nach III),  $C_{10}H_8N_5$ . Durch Diazotieren des vorigen u. Füllen mit NH<sub>4</sub>OH. Nadeln, F. 194°, zl. in h. W. — 5-Carbotin (IV),  $C_{11}H_8N_2$ . Durch Erhitzen des III (R = C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>) mit Paraffinöl wie oben. Nach Umfällen aus 4%ig. HCl + NH<sub>4</sub>OH aus verd. A. Prismen, F. 231—232°. Pikrat, F. 250°. (Liebig's Ann. Chem. 514. 279—91. 1934. Hamburg, Tropeninstit.)

LINDENBAUM.

Alexander Schönberg und S. Nickel, *Über Chromonchloride und Dichromylene*. (Vgl. C. 1933. I. 2101.) Vff. zeigen einen neuen Weg zur Darst. von Dichromylenen bzw. 1,1'-Dithiochromylenen. Verbb. der Chromon- bzw. 1-Thiochromonreihe I bzw. IV lassen sich durch Behandlung mit Oxalylchlorid leicht in die entsprechenden Chloride II bzw. V verwandeln, welche ihrerseits durch Behandlung mit Cu-Bronze die entsprechenden Dichromylene bzw. Dithiochromylene III bzw. VI liefern. Vff. weisen darauf hin, daß gewisse Dichromylen-deriv. wie VII bzw. VIII auch als Biradikale reagieren können (vgl. I. c.). Dies dürfte auch für das Dixanthylen XI zutreffen. Versetzt man Xanthon (IX) in Essigsäure mit Zn-Pulver + NaClO<sub>4</sub>, so fällt nach einiger Zeit das Diperechlorat des 9,9'-Dioxydixanthyls (X) in tief roten Krystallen aus. Aus X entsteht mit C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>MgBr oder C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>Li Dixanthylen (XI).

Versuche. 1. 8-Methylflavonchlorid: 3 g 8-Methylflavon mit 20 g Oxalylchlorid übergießen u. 13 Stdn. am Rückfluß kochen. Oxalylchlorid im Vakuum abdampfen. Rückstand gelb, krystalline M. — 2. 8,8'-Dimethyldiflavylen = 2,2'-Diphenyl-8,8'-dimethyldichromylen,  $C_{22}H_{22}O_2$ : 8-Methylflavonchlorid in 20 cem Toluol aufnehmen, mit 5,4 g Cu-Bronze (Naturkupfer C) versetzen u. 7 Stdn. zum Sieden erhitzen. Orangerote Lsg. h. filtrieren u. mit A. versetzen. Aus Bzl.-A. umkrystallisieren. Goldgelbe Krystalle

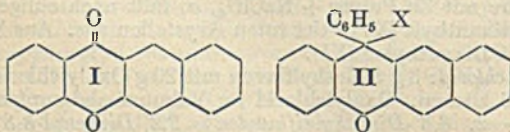




F. 240°. In konz. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> mit gelber Farbe l. Im Achatmörser zerrieben tiefrot. — 3. 1-Thio-8-methoxyflavonchlorid: 1-Thio-8-methoxyflavon mit Oxalylechlorid übergießen. Lebhaftes Rk. unter Ausscheidung eines roten Körpers. 5½ Stdn. erwärmen: Überschüssiges Oxalylechlorid im Vakuum abdampfen. — 4. 8,8'-Dimethoxy-2,2'-diphenyl-1,1'-dithiodichromylen = 1,1'-dithio-8,8'-dimethoxydixanthylen, C<sub>32</sub>H<sub>24</sub>O<sub>2</sub>S<sub>2</sub>: 1-Thio-8-methoxyflavonchlorid in Toluol mit Cu-Bronze behandeln. 7 Stdn. am Rückfluß kochen. Lsg. h. filtrieren, mit Lg. versetzen u. anreiben. Den kristallinen Nd. aus Bzl.-Lg. umkristallisieren. Bräunlichgelbe Krystalle. In konz. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> rotbraun. Beim Zerreiben tief rot. In h. Bzl. u. Toluol orangerot. — 5. 9,9'-Dioxydixanthylidipерchlorat, C<sub>26</sub>H<sub>16</sub>O<sub>16</sub>Cl<sub>2</sub> (X): Xanthon (1 Mol) u. Na-Perchlorat (2 Moll) in Eg. + Essigsäureanhydrid unter Erwärmen lösen. Auf 35° abkühlen u. mit aktivierter Zn-Wolle + etwas konz. HCl reduzieren. Ziegelrotes Krystallpulver. Zur Reinigung mehrmals abdekantieren, dann mit Eg. u. A. waschen. Dixanthylen (XI). Die äth. Lsg. von C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>MgBr mit der benzol. Suspension von X versetzen. Rk.-Gemisch noch 1 Stde. erwärmen. Das ausgefallene Rk.-Prod. mit A. u. verd. HCl waschen u. aus C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>Br umkristallisieren. (Ber. dtsh. chem. Ges. 67. 1795—98. 1934. Berlin, Techn. Hochsch. Organ. Lab. [Abt. Franklinstraße], u. Edinburgh, Inst. f. medicin. Chemic.) KALTSCHMITT.

W. Dilthey und Ferd. Quint, 2,3-Benzoxanthon und 9-Phenyl-2,3-benzoxanthenol. (Pyreniumverbindungen. XXIV.) (XXIII. vgl. C. 1935. I. 565.) Vff. haben das noch unbekannte 2,3-Benzoxanthon (I) synthetisiert, mit C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>MgBr zu II (X = OH) kondensiert u. dieses zu II (X = H) reduziert. Letzteres erwies sich als ident. mit der von KAUFMANN u. EGNER (Ber. dtsh. chem. Ges. 46 [1913]. 3785) auf anderem Wege dargestellten Verb. — Bemerkenswert ist, daß die gestreckte Form (I u. II) tiefer farbig ist u. besonders tiefer farbigere Salze gibt als die gewinkelte (1,2- u. 3,4-Benzo; erstere vgl. XXIII. Mitt.). Der Ringschluß in der 2,3-Stellung des Naphthalinkerns hat somit gegenüber dem in der 1,2-Stellung eine bathochrome Wrkg., übereinstimmend mit den Angaben von DUTTA (C. 1934. II. 3119. 3120).

Versuche. 2-Phenoxy-naphthalin-3-carbonsäure, C<sub>17</sub>H<sub>12</sub>O<sub>3</sub>. Lsg. von 15 g 2-Jod-



nach Abdest. des CH<sub>3</sub>OH bis zum Kp. des Phenols (noch 5 Min.), in h. W. gel., Filtrat ausgeäthert, A. mit Luft entfernt, mit konz. HCl gefällt. Reinigung aus hochsd. Lsg.

naphthalin-3-carbonsäure (vgl. GOLDSTEIN u. CORNAMUSAZ, C. 1931. I. 2052) u. 2 g K einerseits, von 20 g Phenol u. 1,3 g Na andererseits in CH<sub>3</sub>OH vermischt, nach Zusatz von etwas Naturkuper im Ölbad erhitzt,



h.  $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ -Lsg. + 2-n. Essigsäure, wenig h. Eg. (Kohle) + h. W. Nadelchen oder Blättchen, F. 183—184°, in Lsgg. schwach violett fluorescierend.  $\text{H}_2\text{SO}_4$ -Lsg. grünlichgelb, dann rot. — 2,3-Benzoxanthon (I),  $\text{C}_{17}\text{H}_{10}\text{O}_2$ . Vorige in Bzl. mit  $\text{P}_2\text{O}_5$  4—5 Stdn. gekocht, mit W. zers., alkalisiert u. mit Dampf dest. Aus Eg. (Kohle) blaß grünlichgelbe Nadelchen, F. 201—202°. Alkoh. Lsg. fluoresciert grünstichig blau.  $\text{H}_2\text{SO}_4$ -Lsg. rot mit violettem Ablauf. — 9-Phenyl-2,3-benzoxanthenol (II, X = OH),  $\text{C}_{23}\text{H}_{16}\text{O}_2$ . Benzol. Lsg. von I in äth.  $\text{C}_6\text{H}_5\text{MgBr}$ -Lsg. eingetragen, 3 Stdn. gekocht, mit verd. Essigsäure zers. usw., Rohprod. mit Eg. u. etwas Acetanhydrid gekocht, noch h. mit 70%/ig.  $\text{HClO}_4$  in Acetanhydrid versetzt, Nd. des Perchlorats in Aceton gel., mit W. gefällt. Aus Bzl.-PAc. Würfel oder gefiederte Nadelchen, F. 157,5—158,5°.  $\text{H}_2\text{SO}_4$ -Lsg. grün. Perchlorat, grüne Krystalle, F. 271—272° (Zers.). — 9-Phenyl-2,3-benzoxanthenol (II, X = H). Voriges in Eg. mit Zn-Staub gekocht, mit W. gefällt. Aus Eg., F. 171° (J. prakt. Chem. [N. F.] 141. 306—10. 4/12. 1934. Bonn, Univ.) LINDENBAUM.

**K. Dziewoński, J. Moszew, J. Maksymowicz und P. Trzebiński**, *Über eine neue Methode zur Darstellung von Verbindungen der Chinolingruppe*. V. (IV. vgl. C. 1934. I. 3594.) Im weiteren Verlauf ihrer Unters. haben Vff. einerseits symm. Phenyl-m-tolylthioharnstoff mit Acetophenon, andererseits symm. Diphenylthioharnstoff mit Desoxybenzoin reagieren lassen. Die erste Rk. lieferte 2-Phenyl-4-m-toluidino-5-methylchinolin (I), die zweite 2,3-Diphenyl-4-anilinochinolin (II). Bei der ersten Rk. könnte auch das isomere 7-Methylderiv. entstehen. Aber die durch alkal. Hydrolyse des Rk.-Prod., wobei der m-Toluidinrest durch OH ersetzt wird, gebildete Verb. war verschieden von dem bekannten 2-Phenyl-4-oxy-7-methylchinolin, woraus sich die Konst. I ergibt. Die Hydrolyse von II führte zu dem bekannten 2,3-Diphenyl-4-oxychinolin.

Versuche. 2-Phenyl-4-m-toluidino-5-methylchinolin (I),  $\text{C}_{23}\text{H}_{20}\text{N}_2$ , 50 g Acetophenon u. 106,7 g Phenyl-m-tolylthioharnstoff 10 Stdn. auf 180—205°, dann zur Entfernung des m-Toluidins kurz auf 300° erhitzt, mit wenig Bzl. verrieben. Aus Bzl. Nadeln, F. 134—135°. — Hydrochlorid,  $\text{C}_{23}\text{H}_{21}\text{N}_2\text{Cl}$ . In Eg. mit konz. HCl. Aus A. Nadeln, F. 173—175° (Zers.). — Pikrat,  $\text{C}_{29}\text{H}_{23}\text{O}_7\text{N}_5$ . In h. Bzl. Aus Bzl. gelbe Säulen, F. 245—246°. — N-Acetylderiv.,  $\text{C}_{25}\text{H}_{22}\text{ON}_2$ . Mit sd. Acetanhydrid. Aus Bzl. Nadeln, F. 149—150°. — N-Nitrosoderiv.,  $\text{C}_{23}\text{H}_{19}\text{ON}_3$ . In Eg. mit  $\text{NaNO}_2$ ; gebildetes Acetat mit Sodalsg. gekocht. Aus A. gelbe Nadeln, F. 144°. — 2-Phenyl-4-oxy-5-methylchinolin,  $\text{C}_{16}\text{H}_{13}\text{ON}$ . I mit konz. alkoh. KOH unter Druck 6 Stdn. auf 200° erhitzt, mit W. u. konz. HCl versetzt, Hydrochlorid mit Sodalsg. erwärmt. Aus A. Nadeln, F. 281°. — 2,3-Diphenyl-4-anilinochinolin (II),  $\text{C}_{27}\text{H}_{20}\text{N}_2$ . Analog I (6 Stdn. bei 190—220°, kurz 280°). Aus Bzl. Säulen, F. 196—197°. — Hydrochlorid,  $\text{C}_{27}\text{H}_{21}\text{N}_2\text{Cl}$ , aus A. orangegelbe Nadeln, F. 279°. — Nitrat,  $\text{C}_{27}\text{H}_{21}\text{O}_3\text{N}_3$ . In A. mit verd.  $\text{HNO}_3$ . Aus A. gelbliche Säulen, F. 185° (Zers.). — Pikrat,  $\text{C}_{33}\text{H}_{23}\text{O}_7\text{N}_5$ . In sd. A. Aus A. gelbe Nadeln, F. 259 bis 260°. — N-Nitrosoderiv.,  $\text{C}_{27}\text{H}_{19}\text{ON}_3$ , aus A. gelbliche Blättchen, F. 153—154° (Zers.). — 2,3-Diphenyl-4-oxychinolin,  $\text{C}_{21}\text{H}_{15}\text{ON}$ . Aus II wie oben. Aus A. Blättchen, F. 331°. (Bull. int. Acad. polon. Sci. Lettres Ser. A. 1934. 190—95.) LINDENBAUM.

**K. Dziewoński und J. Mayer**, *Neue Methode zur Darstellung von Verbindungen der Chinolingruppe*. VI. (V. vgl. vorst. Ref.) Nach dem neuen Verf. wurden weitere Derivv. des 2-Phenyl-4-aminochinolins synthetisiert. — (Mit L. Marczewski, K. Piotrowska u. A. Smorawińska.) 2-[p-Chlorphenyl]-4-anilinochinolin,  $\text{C}_{27}\text{H}_{15}\text{N}_2\text{Cl}$ . 30 g p-Chloracetophenon u. 45 g Diphenylthioharnstoff 2 Stdn. auf 180°, 2 Stdn. auf 220° u. kurz auf 260° erhitzt, mit Bzl. verrieben. Aus Bzl. gelbliche Nadeln, F. 159°.  $\text{H}_2\text{SO}_4$ -Lsg. hellgelb, bläulich fluorescierend. — Hydrochlorid,  $\text{C}_{27}\text{H}_{16}\text{N}_2\text{Cl}_2$ . In sd. A. mit konz. HCl. Gelbe Blättchen, F. 170° (Zers.). — Pikrat,  $\text{C}_{27}\text{H}_{15}\text{O}_7\text{N}_5\text{Cl}$ , aus A. gelbe Säulen, F. 275° (Zers.). — N-Nitrosoderiv.,  $\text{C}_{27}\text{H}_{14}\text{ON}_3\text{Cl}$ , aus A. gelbe Säulen, F. 200° (Zers.). — N-Acetylderiv.,  $\text{C}_{23}\text{H}_{17}\text{ON}_2\text{Cl}$ , aus Bzl. Nadeln, F. 171°. — 2-[p-Oxyphenyl]-4-oxychinolin,  $\text{C}_{15}\text{H}_{11}\text{O}_2\text{N}$ . Aus  $\text{C}_{21}\text{H}_{15}\text{N}_2\text{Cl}$  mit alkoh. KOH wie früher (vorst. Ref.). Aus verd. A. Blättchen, F. 216°. — 2-Phenyl-4-[p-chloranilino]-6-chlorchinolin,  $\text{C}_{21}\text{H}_{14}\text{N}_2\text{Cl}_2$ . Aus 50 g Di-[p-chlorphenyl]-thioharnstoff u. 21 g Acetophenon wie oben. Aus Bzl.-A. hellgelbe Tafeln, F. 221°.  $\text{H}_2\text{SO}_4$ -Lsg. gelb. — Hydrochlorid,  $\text{C}_{21}\text{H}_{15}\text{N}_2\text{Cl}_2$ , aus A. gelbe Täfelchen, F. 335° (Zers.). — Pikrat,  $\text{C}_{27}\text{H}_{17}\text{O}_7\text{N}_5\text{Cl}_2$ , aus A. gelbe Würfel, F. 245° (Zers.). — N-Nitrosoderiv.,  $\text{C}_{21}\text{H}_{13}\text{ON}_3\text{Cl}_2$ , aus A. hellgelbe Täfelchen, F. 201° (Zers.). — N-Acetylderiv.,  $\text{C}_{20}\text{H}_{16}\text{ON}_2\text{Cl}_2$ , aus A. Nadelchen, F. 170°. — Nitroderiv.,  $\text{C}_{21}\text{H}_{13}\text{O}_2\text{N}_3\text{Cl}_2$ . In Eg. mit  $\text{HNO}_3$  (D. 1,42). Aus A. gelbe Täfelchen, F. 191° (Zers.). — 2-Phenyl-4,6-dioxychinolin,  $\text{C}_{15}\text{H}_{11}\text{O}_2\text{N}$ . Aus  $\text{C}_{21}\text{H}_{14}\text{N}_2\text{Cl}_2$  mit alkoh. KOH. Aus A. linsenförmige Nadeln, F. 251—252°. — 2-Phenyl-4,6-dimethoxychinolin,  $\text{C}_{17}\text{H}_{15}\text{O}_2\text{N}$ . Durch Kochen des vorigen mit 15%/ig. KOH u.  $(\text{CH}_3)_2\text{SO}_4$ . Aus W. oder verd. A. Blättchen oder



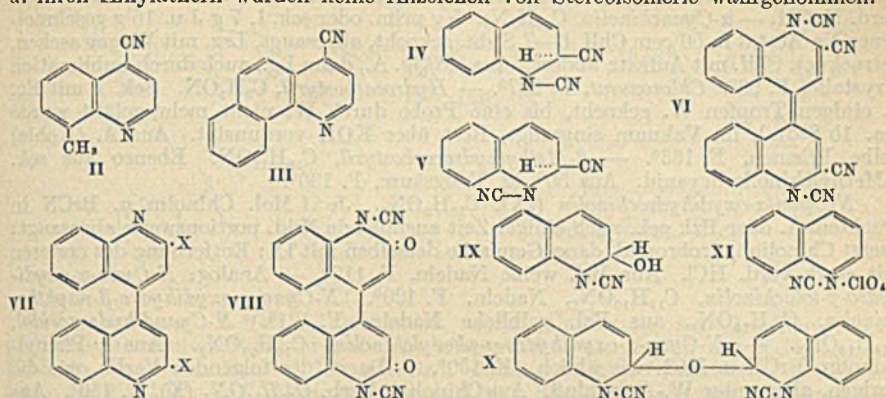
Tafelchen, F. 118°. — 2-[*p*-Chlorphenyl]-4-*p*-toluidino-6-methylchinolin, C<sub>23</sub>H<sub>19</sub>N<sub>2</sub>Cl. Aus 30 g *p*-Chloracetophenon u. 50 g Di-*p*-tolylthioharnstoff wie oben. Aus A. hellgelbe Nadeln, F. 278°. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>-Lsg. gelb. — Hydrochlorid, C<sub>23</sub>H<sub>20</sub>N<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, aus A. gelbe Säulen, F. 305° (Zers.). — Nitrat, C<sub>23</sub>H<sub>20</sub>O<sub>3</sub>N<sub>3</sub>Cl. In A. mit verd. HNO<sub>3</sub>. Aus A. gelbe Nadeln, F. 145° (Zers.). — Acetat, C<sub>25</sub>H<sub>23</sub>O<sub>2</sub>N<sub>2</sub>Cl, aus h. gesätt. Eg.-Lsg. gelbe Säulen, F. 305°. — Pikrat, C<sub>29</sub>H<sub>22</sub>O<sub>7</sub>N<sub>6</sub>Cl, aus A. gelbe Blättchen, F. 243° (Zers.). — *N*-Nitrosoderiv., C<sub>23</sub>H<sub>18</sub>ON<sub>3</sub>Cl. aus A. gelbe Blättchen, F. 157°. — *N*-Acetylderiv., C<sub>25</sub>H<sub>21</sub>ON<sub>2</sub>Cl, aus A. hellgelbe Blättchen, F. 306—307°. — 2-[*p*-Oxyphenyl]-4-*oxy*-6-methylchinolin, C<sub>16</sub>H<sub>13</sub>O<sub>2</sub>N. Aus C<sub>23</sub>H<sub>19</sub>N<sub>2</sub>Cl mit alkoh. KOH. Aus A. Nadeln, F. 274°. (Bull. int. Acad. polon. Sci. Lettres Ser. A. 1934. 338—47. Krakau, Univ.) LINDENBAUM.

Otto Mumm und Hans Ludwig, *Über Chinolindicyanid, ein Beitrag zur Stereochemie des dreiwertigen Stickstoffs*. (Zum Teil mitbearbeitet von Djän-Hsün Lu und Robert Radenhausen.) MUMM u. HERRENDÖRFER (Ber. dtsh. chem. Ges. 47 [1914]. 758) haben gezeigt, daß Chinolin in wasserfreier Lsg. mit BrCN u. HCN glatt reagiert u. eine Verb. von der Zus. C<sub>9</sub>H<sub>7</sub>N(CN)<sub>2</sub> liefert, welche daher *Chinolindicyanid* (primäres I) genannt wurde. Dieselbe wird schon durch verd. alkoh. NH<sub>3</sub> in ein höher schm. Isomeres (sekundäres I) umgewandelt. Im Benzolkern substituierte Chinoline reagieren nur, wenn die *o*-Stellung unbesetzt ist. Von im Pyridinkern substituierten Chinolinen lieferte  $\beta$ -Methylchinolin ebenfalls ein Paar isomerer Dicyanide,  $\alpha$ - u.  $\gamma$ -Methyl-,  $\alpha$ - u.  $\gamma$ -Phenylchinolin dagegen nicht. Letzteres reagiert nur mit dem BrCN ohne Beteiligung der HCN. Durch Anwendung höherer Temp. ließ sich zwar beim *o*-Toluchinolin,  $\alpha$ -Naphthochinolin,  $\alpha$ -Methyl- u.  $\alpha$ -Phenylchinolin Rk. erzwingen, aber statt der erwarteten Dicyanide wurden die  $\gamma$ -Carbonsäurenitrile, z. B. II u. III, erhalten, deren Konst. durch oxydativen Abbau der Säuren bewiesen wurde. Auffallend ist, daß diese Rkk. nur in Ggw. von HCN eintreten, obwohl diese in der Rk.-Gleichung nicht auftritt. — Bzgl. der Konst. des prim. u. sek. I ist zunächst hervorzuheben, daß es nicht gelang, diese Verb. durch HCN-Abspaltung in  $\gamma$ -Cyanchinolin überzuführen; letzteres konnte auch aus Chinolin direkt unter den obigen Rk.-Bedingungen nicht erhalten werden. Beide Isomeren lieferten, mit HCl unter Druck erhitzt, *Chinaldinsäure*. Es ist anzunehmen, daß das leicht abspaltbare CN am N steht; das andere CN befindet sich am  $\alpha$ -C-Atom. Demnach wären primäres u. sekundäres I strukturident., u. zwar *N*, $\alpha$ -Dicyandihydrochinolin, u. die Isomerie könnte nur ster. Art sein, entsprechend den Formeln IV u. V. Es läge also ein Fall von Stereoisomerie des 3-wertigen N vor, welche sich bekanntlich bisher nie hat realisieren lassen. — Die Einw. von J auf prim. u. sek. I in Ggw. HJ bindender Mittel führte zu demselben Ergebnis. Je nach den Rk.-Bedingungen lieferten beide Isomeren entweder die Verb. VI oder  $\alpha$ -Cyanchinolin. Die Konst. von VI wurde einerseits durch Abbau über verschiedene Zwischenstufen vom bekannten 4,4'-Dichinoly (VII, X = H), andererseits durch Oxydation zu VIII u. Abbau dieser Verb. zu VII (X = OH) bewiesen. — Es ist kaum anzunehmen, daß prim. u. sek. I trotz obiger Befunde strukturverschieden sind u. nur deshalb ident. Rk.-Prodd. liefern, weil unter den Versuchsbedingungen das eine zunächst in das andere umgelagert wird. Denn systemat. Verss. ergaben, daß die Umlagerung des labilen prim. in das stabile sek. Isomere nur durch Stickstoffbasen bewirkt wird, außer durch NH<sub>3</sub>, z. B. auch durch Anilin, Methyl-, Dimethyl-, Tripropylamin u. Piperidin. Mit Pyridin gelingt die Isomerisierung nur bei mehrstd. Kochen in alkoh. Lsg. Alkoh. KOH u. Säure sind unwirksam. Eine Rückumwandlung des sek. in das prim. I gelang nicht.

Es erhebt sich nun die Frage, in welchem der beiden Isomeren die *cis*-Form (IV) u. in welchem die *trans*-Form (V) vorliegt. Da im allgemeinen die *trans*-Form höher schm. als die *cis*-Form, hätte man das prim. I als *cis*-, das sek. I als *trans*-Verb. anzusprechen. Damit steht die bisher einzige Rk., bei welcher sich die beiden Isomeren verschieden verhalten, im besten Einklang. Durch sd. Eg. wird aus dem jeweils niedriger schm. Isomeren unter Abspaltung beider CN-Gruppen das betreffende Chinolin zurückgebildet, wogegen das höher schm. Isomere in *Hydrocarbostyryl* bzw. dessen Deriv. umgewandelt wird. — Schließlich haben Vff. versucht, die Einw.-Prodd. des BrCN allein auf die Chinoline zu isolieren. Diese Additionsprodd. sind aber äußerst empfindlich, meist ölig u. nur dann erhältlich, wenn die Komponenten in absol. trockenem Ä. oder Bzl. unter Fernhaltung jeder Spur von Luftfeuchtigkeit zusammengebracht werden. Andernfalls wird außer dem betreffenden Chinolinhydrobromid immer das *N*-Cyan- $\alpha$ -oxydihydrochinolin (z. B. IX) erhalten. Daneben bilden sich dimolekulare Prodd. vom Typus X. Vgl. dazu SHIMIDZU (C. 1926. I. 3604. 1927. I. 1477. 2202).



Durch h. verd. Säuren, selbst Essigsäure, werden die Verbb. IX u. X in die betreffenden Chinoline zurückverwandelt. Als Zwischenprodd. lassen sich Salze der Verbb. IX fassen, welche sich unter Austritt von 1 Mol. H<sub>2</sub>O bilden, z. B. XI. Kocht man die Verbb. X mit Alkoholen, so entstehen die Alkyläther der Verbb. IX. Bei den Verbb. IX u. ihren Alkyläthern wurden keine Anzeichen von Stereoisomerie wahrgenommen.



Versuche. *p*-Methoxychinolindicyanide, C<sub>12</sub>H<sub>9</sub>ON<sub>3</sub>. 1. *Prim. Isomeres*. 2 Moll. *p*-Methoxychinolin, 1 Mol. BrCN u. etwas über 2 Moll. wasserfreie HCN in trockenem Bzl. gel., 48 Stdn. im Eisschrank stehen gelassen, filtriert, Bzl. bei tiefer Temp. abdest., Prod. in Ä. gel., mit wenig verd. HCl gewaschen usw. Aus CH<sub>3</sub>OH (Kohle) dicke Nadeln, F. 85—87°. — 2. *Sek. Isomeres*. Kalt gesätt. alkoh. Lsg. des vorigen mit etwas alkoh. NH<sub>3</sub> versetzt. Aus Essigester (Kohle) gelbliche, haarfeine Nadelchen, F. 169—170°. — *β*-Methylchinolindicyanide, C<sub>12</sub>H<sub>9</sub>N<sub>3</sub>. Analog. *Prim. Isomeres*, aus A. Prismen, F. 139°. *Sek. Isomeres*, aus A. dicke, rhomb. Prismen, F. 125°. Hier schm. ausnahmsweise das sek. Isomere tiefer. — 4-Cyan-*α*-naphthoquinolin (III), C<sub>14</sub>H<sub>9</sub>N<sub>2</sub>. 2 Moll. *α*-Naphthoquinolin, 1 Mol. BrCN u. 2 Moll. HCN in Bzl. 20 Stdn. im Rohr auf 150° erhitzt, Filtrat verdampft. Aus A., Lg., A. gelbliche Nadelchen, F. 154—156°. — *α*-Naphthoquinolin-4-carbonsäure, C<sub>14</sub>H<sub>9</sub>O<sub>2</sub>N. III mit konz. HCl im Rohr 20 Stdn. auf 150° erhitzt, dann verdampft. Aus W. (Kohle), dann Eg. gelbliche Nadelchen, F. 278° (Zers.). — *α*-Carbozinchomeronsäure. Vorige in verd. KOH mit KMnO<sub>4</sub> auf W.-Bad oxydiert, Filtrat mit Essigsäure angesäuert, mit Cu-Acetat das hellblaue Cu-Salz gefällt, dieses mit H<sub>2</sub>S zers. Aus W. rhomb. Tafelchen, F. 250°. — *γ*-Cyan-*α*-phenylchinolin, C<sub>10</sub>H<sub>10</sub>N<sub>2</sub>. Analog aus *α*-Phenylchinolin mit größerem HCN-Überschuß. Aus A., F. 138°. — *γ*-Cyan-*o*-toluchinolin (II), C<sub>11</sub>H<sub>9</sub>N<sub>2</sub>, aus CH<sub>3</sub>OH weiße Nadelchen, F. 140 bis 141°. — *o*-Toluchinolin-*γ*-carbonsäure, C<sub>11</sub>H<sub>9</sub>O<sub>2</sub>N. Aus II wie oben. Aus W. (Kohle), dann Eg. weiße Nadeln, F. 276° (Zers.). Oxydation zur *α*-Carbozinchomeronsäure wie oben. — Chinaldinsäurehydrochlorid, C<sub>10</sub>H<sub>8</sub>O<sub>2</sub>NCl, H<sub>2</sub>O. *Prim.* oder *sek.* I mit konz. HCl im Rohr 20 Stdn. auf 150° erhitzt, dann verdampft. Aus HCl-haltigem W. gelbliche, rhomb. Tafeln, F. 202°. Durch Schütteln der wss. Lsg. mit Ag<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, Fällen des Filtrats mit H<sub>2</sub>S usw. die freie Säure, C<sub>10</sub>H<sub>7</sub>O<sub>2</sub>N, aus W. Nadeln, F. 156°. — *β*-Naphthoquinaldinsäurehydrochlorid, C<sub>14</sub>H<sub>10</sub>O<sub>2</sub>NCl. Ebenso aus *prim.* u. *sek.* *β*-Naphthoquinolindicyanid. Freie Säure, F. 187°.

Verb. C<sub>22</sub>H<sub>10</sub>N<sub>4</sub> (VI). 5 g *prim.* oder *sek.* I, 7 g J, 15 g Pyridin u. etwas A. 5—6 Stdn. auf W.-Bad erhitzt, dunkelrote Nadeln wiederholt mit A. ausgekocht. Aus Nitrobenzol, F. 347°, fast unl., auch in HCl u. NaOH. — 2,2'-Dicyan-4,4'-dichinolinyl (VII, X = CN), C<sub>20</sub>H<sub>10</sub>N<sub>4</sub>. VI in Eg. mit Br 1/2 Stde. stehen gelassen, 1/2 Stde. auf sd. W.-Bad erhitzt, Br-Überschuß weggekocht, h. filtriert. Aus Eg. (Kohle) weiße Nadeln, F. 306°. — 4,4'-Dichinolinyl-2,2'-dicarbonsäure (VII, X = CO<sub>2</sub>H), C<sub>20</sub>H<sub>12</sub>O<sub>4</sub>N<sub>2</sub>, 2 H<sub>2</sub>O. Voriges oder auch VI mit konz. HCl im Rohr 15 Stdn. auf 130° erhitzt, verdampft, mit W. gewaschen. Aus A. Nadeln, F. 232°. — 4,4'-Dichinolinyl (VII, X = H), C<sub>18</sub>H<sub>12</sub>N<sub>2</sub>. Durch Erhitzen der vorigen auf 200—210°. Aus Lg. Prismen, F. 166°. *Pikrat*, aus Bzl. gelbe Nadeln, F. 262—263°. Vgl. CLEMO u. PERKIN (C. 1924. II. 1921). — 4,4'-Dichinolinyl-2,2'-dicarbonyl amide (VII, X = CO·NH<sub>2</sub>), C<sub>20</sub>H<sub>14</sub>O<sub>2</sub>N<sub>4</sub>. VI in eisk. konz. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> gel., 3 Tage bei Raumtemp. stehen gelassen, mit Eis gefällt, wiederholt erwärmt u. gekühlt. Aus Eg. oder 50%ig. Essigsäure Prismen, F. 355—356°, meist unl., auch



in HCl u. NaOH. Wird durch h. konz. HCl zu obiger Säure verseift. — Verb.  $C_{20}H_{10}O_2N_4$  (VIII). VI in Eg. suspendiert, konz.  $HNO_3$  eingetropf u. schwach erwärmt. Aus Nitrobenzol weiße Nadeln, F. 334°, meist unl., auch in HCl u. NaOH. — 2,2'-Dioxy-4,4'-dichinoly (VII, X = OH),  $C_{18}H_{12}O_2N_2$ . VIII mit konz. HCl im Rohr 16 Stdn. auf 130° erhitzt. Aus 80%<sub>ig</sub>. Essigsäure weiße Tafeln, F. 397—399°, meist unl., l. in verd. NaOH. —  $\alpha$ -Cyanchinolin,  $C_{10}H_8N_2$ . 5 g prim. oder sek. I, 7 g J u. 15 g geschmolzenes Na-Acetat in 50 ccm Chlf. 6—7 Stdn. gekocht, abgesaugt, Lsg. mit W. gewaschen, getrocknet, Chlf. mit Aufsatz abdest. Aus 50%<sub>ig</sub>. A., dann Lg., auch durch Sublimation Krystalle, F. 93°. Chloroaural, F. 237°. — Hydrocarbostyryl,  $C_9H_9ON$ . Sek. I mit Eg. u. einigen Tropfen W. gekocht, bis eine Probe durch W. nicht mehr gefällt wurde (ca. 15 Stdn.), im Vakuum eingengt, Rest über KOH verdunstet. Aus A. (Kohle) gelbe Prismen, F. 163°. —  $\beta$ -Methylhydrocarbostyryl,  $C_{10}H_{11}ON$ . Ebenso aus sek.  $\beta$ -Methylchinolindicyanid. Aus 50%<sub>ig</sub>. Essigsäure, F. 130°.

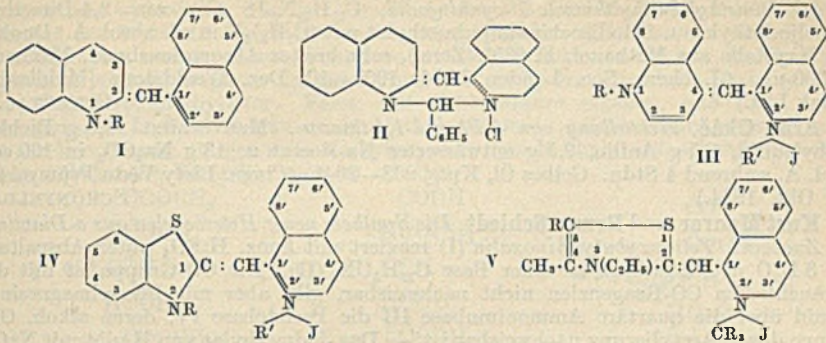
*N*-Cyan- $\alpha$ -oxydihydrochinolin (IX),  $C_{10}H_8ON_2$ . Je 1 Mol. Chinolin u. BrCN in feuchtem Ä. oder Bzl. gel., nach einiger Zeit ausfallende Ndd. portionsweise abgesaugt; zuerst Chinolinhydrobromid, dann Gemische desselben mit IX; Entfernung des ersteren mit stark verd. HCl. Aus Bzl. weiße Nadeln, F. 117°. — Analog: *N*-Cyan- $\alpha$ -oxydihydro-*p*-toluchinolin,  $C_{11}H_{10}ON_2$ , Nadeln, F. 120°. *N*-Cyan- $\alpha$ -oxydihydro- $\beta$ -naphthochinolin,  $C_{14}H_{10}ON_2$ , aus Bzl. gelbliche Nadeln, F. 121°. *N*-Cyandihydroacridol,  $C_{14}H_{10}ON_2$ . — *N*-Cyan- $\alpha$ -oxydihydro- $\gamma$ -phenylchinolin,  $C_{16}H_{12}ON_2$ . Aus  $\gamma$ -Phenylchinolin, BrCN u. HCN wie üblich. F. 150°. — Darst. der folgenden Verbb. wie die vorigen, aber unter W.-Ausschluß. Aus Chinolin: Verb.  $C_{20}H_{14}ON_4$  (X), F. 150°. Aus *p*-Toluchinolin: Verb.  $C_{22}H_{18}ON_4$ , F. 139°. Aus  $\beta$ -Naphthochinolin: Verb.  $C_{28}H_{18}ON_4$ , F. 132°. Aus Acridin: Verb.  $C_{28}H_{18}ON_4$ . Diese Verbb. gehen durch Kochen mit W. in die vorigen über. — Darst. der folgenden Salze durch schwaches Erwärmen der Verbb. IX oder X mit 70%<sub>ig</sub>.  $HClO_4$  bis zur Lsg. Gelbe Nadeln. *N*-Cyan- $\alpha$ -oxydihydrochinolinperchlorat (XI),  $C_{10}H_7O_4N_2Cl$ , F. 194°. *N*-Cyan- $\alpha$ -oxydihydro-*p*-toluchinolinperchlorat,  $C_{11}H_9O_4N_2Cl$ , F. 191°. *N*-Cyan- $\alpha$ -oxydihydro- $\beta$ -naphthochinolinperchlorat,  $C_{14}H_9O_4N_2Cl$ ,  $H_2O$ , F. 200°. — *N*-Cyan- $\alpha$ -äthoxydihydro- $\beta$ -naphthochinolin,  $C_{16}H_{14}ON_2$ . Durch Lösen obiger dimolekularer Verb. in sd. A. Blättchen, F. 128,5°. — Analog: *N*-Cyan- $\alpha$ -methoxydihydro- $\beta$ -naphthochinolin,  $C_{15}H_{12}ON_2$ , F. 159°. *N*-Cyan- $\alpha$ -propoxydihydro- $\beta$ -naphthochinolin,  $C_{17}H_{16}ON_2$ , F. 72°. (Liebigs Ann. Chem. 514. 34—60. 1934. Kiel, Univ.)

LINDENBAUM.

**Nellie I. Fisher und Frances M. Hamer, Cyaninfarbstoffe, die einen Isochinolin-kern enthalten.** HOOGWERFF u. VAN DORP (1886) konnten durch Einw. von Lepidin u. Chinaldinjodalkylaten auf quaternäre Isochinolinjodide keine Cyanine erhalten. Vff. konnten jedoch die Pseudocyaninkondensation von FISCHER u. SCHEIBE (J. prakt. Chem. 100 [1919]. 86) auf die Umsetzung von 1-Jodisochinolinjodalkylaten mit heterocycl. Ammoniumsalzen übertragen und Cyanine des Isochinolins darstellen. Die 1-Jodisochinolinjodalkylate wurden analog den 2-Jodchinolinderivv. dargestellt; man führt quaternäre Isochinolinsalze in 2 Alkyl-1-isochinoline über, stellt daraus 1-Chlorisochinoline dar u. setzt diese mit Alkyljodiden zu 1-Jodisochinolinjodalkylaten um (vgl. HAMER, C. 1928. I. 1773 über entsprechende Rkk. in der Chinolinreihe). Die 1-Jodisochinolinjodalkylate kondensieren sich mit Chinaldinjodalkylaten zu Farbstoffen vom Typus I, die als 2,1'-Cyanine bezeichnet werden. In einigen Fällen lassen sich 2,1'-Cyanine auch durch Kondensation von quaternären Salzen des Chinaldins mit solchen des Isochinolins darstellen, doch sind die Ausbeuten wesentlich geringer, u. die Rk. ist nicht allgemein anwendbar; bei Vers. zur Kondensation von Chinaldinjodmethylat mit Isochinolinjodmethylat wurde lediglich das aus 2 Mol Chinaldinjodmethylat entstandene Isocyanin erhalten. — Isochinolinrot (II; vgl. SCHEIBE, Ber. dtsh. chem. Ges. 54 [1921]. 786) ist ebenfalls ein 2,1'-Cyanin; es unterscheidet sich von den einfachen 2,1'-Cyaninen der vorliegenden Arbeit durch die Fluorescenz der Lsgg. — Lepidinjodalkylate kondensieren sich ebenfalls mit 1-Jodisochinolinsalzen u. liefern 4,1'-Cyanine (III). Thia-1'-cyanine IV entstehen aus quaternären 1-Methylbenzthiazol-salzen u. 1-Jodisochinolinjodalkylaten; eine entsprechende Se-Verb. wurde aus 1-Methylbenzselenzoljodäthylat erhalten. Das Spektrum dieser Verb. ist prakt. ident. mit dem der entsprechenden S-Verb. Aus 2,4-Dimethylthiazoljodäthylat wurde das Thiazolo-1'-cyanin V erhalten. Die Farbe wird gegenüber den Benzthiazolderivv. nur wenig beeinfl. — Vergleicht man die Pseudocyanine mit den 2,1'-Cyaninen, die Isocyanine mit den 4,1'-Cyaninen, die Thia- u. Selenapseudocyanine mit den Thia- u. Selen-1'-cyaninen, so enthält jedes dieser Paare gleichviel C-Atome zwischen den beiden



N-Atomen; es ist deshalb nicht überraschend, daß die Farben sehr ähnlich sind. In dessen gilt die Analogie nicht für die photosensibilisierende Wrlg.; die Cyanine der Isochinolinreihe wirken merklich schwächer als die entsprechenden Chinolinderivv.



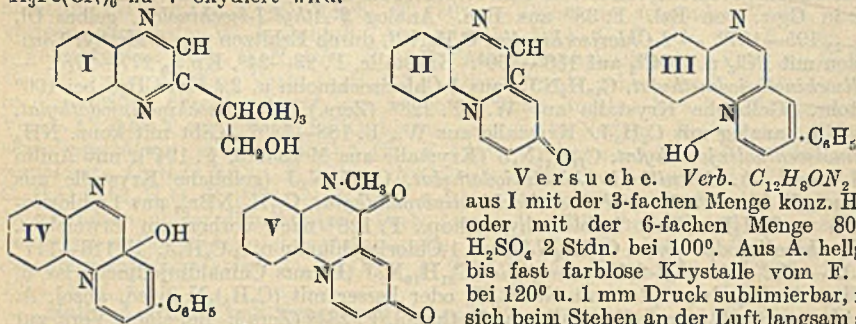
Versuche. *2-Methyl-1-isochinolon*, durch Umsetzung von Isochinolin mit p-Toluolsulfonsäuremethylester auf dem Wasserbad u. Oxydation mit  $K_3Fe(CN)_6$  u. KOH in Ggw. von Bzl. F. 38° aus Bzn. Analog *2-Äthyl-1-isochinolon*, gelbes Öl,  $Kp_{10-20}$  195—197°. — *1-Chlorisochinolin*,  $C_8H_9NCl$ , durch Erhitzen von 2-Methyl-1-isochinolon mit  $PCl_5$  u.  $POCl_3$  auf 150—160°. Krystalle, F. 23—24°,  $Kp_{750}$  277—278°. — *1-Jodisochinolinjodmethylat*,  $C_{10}H_9NJ_2$ , aus 1-Chlorisochinolin u. 2,4 Mol  $CH_3J$  bei 100° im Rohr. Gelbliche Krystalle aus W., F. 228° (Zers.). *1-Jodisochinolinjodäthylat*,  $C_{11}H_{11}NJ_2$ , analog mit  $C_2H_5J$ . Krystalle aus W., F. 188—189°. Gibt mit konz.  $NH_3$  *1-Aminoisochinolinjodäthylat*,  $C_{11}H_{13}NJ_2$ , aus 1-Chlorisochinolin aus Methanol, F. 194° (Anilin in sd. absol. A. *1-Anilinoisochinolinjodäthylat*,  $C_{17}H_{17}N_2J$  (gelbliche Krystalle aus Methanol, F. 192—193°). — *1-Bromisochinolinbromäthylat*,  $C_{11}H_{11}NBr_2$ , aus 1-Chlorisochinolin u.  $C_2H_5Br$ . Fast farblos, hygroskop., F. 128° nach vorherigem Erweichen. *1-Jodisochinolinjodpropylat*,  $C_{12}H_{13}NJ_2$ , aus 1-Chlorisochinolin u. n- $C_3H_7J$ . F. 116—117° (Zers.). — *1,2'-Dimethyl-2,1'-cyaninjodid*,  $C_{21}H_{19}N_2J$  (I), aus Chinaldinjodmethylat u. 1-Jodisochinolinjodmethylat mit  $NaOC_2H_5$  oder besser mit  $(C_2H_5)_3N$  in sd. absol. A. Stumpfrote grünglänzende Krystalle aus Methanol, F. 234° (Zers.). Bei einem Vers. zur Darst. von I aus Chinaldin- u. Isochinolinjodmethylat entstand *1,1',2'-Trimethyliso-cyaninjodid*,  $C_{22}H_{21}N_2J$ , F. 273° (Zers.). — *2'-Methyl-1-äthyl-2,1'-cyaninjodid*,  $C_{22}H_{21}N_2J$ , aus Chinaldinjodäthylat u. 1-Jodisochinolinjodmethylat in Ggw. von  $(C_2H_5)_3N$ . Stumpfrote, grünglänzende Krystalle aus Methanol, F. 250° (Zers.). *1,2'-Diäthyl-2,1'-cyaninjodid*,  $C_{23}H_{23}N_2J$ , aus Chinaldin- u. 1-Jodisochinolinjodäthylat mit  $NaOC_2H_5$  in A., in geringerer Ausbeute auch aus Chinaldin- u. Isochinolinjodäthylat. Stumpfrote grünglänzende Krystalle aus Methanol, F. 258° (Zers.). *6,2'-Dimethyl-1-äthyl-2,1'-cyaninjodid*,  $C_{23}H_{23}N_2J$ , aus p-Toluchinaldinjodäthylat u. 1-Jodisochinolinjodmethylat mit  $(C_2H_5)_3N$ . Stumpfrote grünglänzende Krystalle aus Methanol, F. 234° (Zers.). *2'-Methyl-1-äthyl-5,6-benzo-2,1'-cyaninjodid*,  $C_{26}H_{23}N_2J$ , aus  $\beta$ -Naphthochinaldinjodäthylat u. 1-Jodisochinolinjodmethylat mit  $NaOC_2H_5$ . Krystalle aus Methanol, F. 250° (Zers.). Die hier beschriebenen Farbstoffe vom Typ I haben Hauptabsorption bei 515 bis 525  $\mu$  u. Nebenabsorption bei 480—500  $\mu$ . — *2'-Methyl-1-äthyl-4,1'-cyaninjodid*,  $C_{22}H_{21}N_2J$  (III), aus Lepidinjodäthylat u. 1-Jodisochinolinjodmethylat mit  $(C_2H_5)_3N$ , olivgrüne Krystalle aus Methanol + Essigester, F. 210° (Zers.). Zeigt breites Absorptionsband mit Maximum bei ca. 550  $\mu$ . — *2,2'-Diäthylthia-1'-cyaninjodid*,  $C_{21}H_{21}N_2JS$  (IV), aus 1-Methylbenzthiazoljodäthylat u. 1-Jodisochinolinjodäthylat mit  $NaOC_2H_5$  in sd. A. rote, grünglänzende Krystalle, F. 246° (Zers.), sehr breite Absorption, Maximum ca. 500  $\mu$ . *2-Äthyl-2'-propylthia-1'-cyaninjodid*,  $C_{22}H_{22}N_2JS$ , aus 1-Methylbenzthiazoljodäthylat u. 1-Jodisochinolinjodpropylat. Krystalle aus Methanol, F. 237° (Zers.); breites Absorptionsband mit Maximum bei 505 u. 480  $\mu$ . *2'-Methyl-2-äthyl-3,4-benzothia-1'-cyaninjodid*,  $C_{22}H_{21}N_2JS$ , aus 2-Methyl- $\beta$ -naphthothiazoljodäthylat u. 1-Jodisochinolinjodmethylat mit  $(C_2H_5)_3N$ . Dunkelrotes Pulver aus Methanol, F. 235° (Zers.). *2'-Methyl-2-äthyl-5,6-benzothia-1'-cyaninjodid*,  $C_{24}H_{21}N_2JS$ , aus 1-Methyl- $\alpha$ -naphthothiazoljodäthylat u. 1-Jodisochinolinjodmethylat. Dunkelgrünes Krystallpulver aus Methanol, F. 233° (Zers.). Zeigt wie die vorige Verb. breites Absorptionsband, Maximum ca. 510  $\mu$ . — *2'-Methyl-2-äthylseleno-1'-cyanin-*



jodid,  $C_{20}H_{19}N_2JSe$ , aus 1-Methylbenzselenaoljodäthylat u. 1-Jodisochinolinjodmethylat mit  $(C_2H_5)_3N$  in sd. absol. A. Stumpfroße grünglänzende Krystalle aus Methanol, F. 238° (Zers.), breites Absorptionsband, Maximum ca. 500  $\mu$ . — 4,2'-Dimethyl-3-äthylthiazolo-1'-cyaninjodid,  $C_{17}H_{19}N_2JS$  (V), aus 2,4-Dimethylthiazoljodäthylat u. 1-Jodisochinolinjodmethylat mit  $(C_2H_5)_3N$  in sd. absol. A. Dunkelrote Krystalle aus Methanol, F. 235° (Zers.), sehr breites Absorptionsband, Maximum ca. 500  $\mu$ . (J. chem. Soc. London 1934. 1905—10. Dez. Wealdstone [Middlesex], Kodak Ltd.) OSTERTAG.

**Arn. Okáč**, Herstellung von 4-Phenyl-1,4-thiazan. Man erhitzt 14,5 g Dichlordiäthylsulfid, 8,5 g Anilin, 9,5 g entwässertes Na-Acetat u. 13 g  $Na_2CO_3$  in 100 cem absol. A. während 4 Stdn. Gelbes Öl, Kp.<sub>13</sub> 203—204°. (Chem. Listy Vědu Průmysl 28. 227. Okt. 1934.) SCHÖNFELD.

**Kurt Maurer und Bruno Schiedt**, Die Synthese neuer Heterocyklen aus o-Diaminen und Zuckern. Tetraoxybutylchinoxalin (I) reagiert mit konz.  $H_2SO_4$  unter Abspaltung von 3  $H_2O$  u. Ringschluß zu einer Base  $C_{12}H_8ON_2$  (II). Die CO-Gruppe ist mit den gebräuchlichen CO-Reagenzien nicht nachweisbar, gibt aber mit Phenylmagnesiumbromid über die quartäre Ammoniumbase III die Pseudobase IV, deren alkoh. OH-Gruppe durch Acetylierung nachweisbar ist. — Das Jodmethylat von II gibt mit NaOH zunächst einen Nd., der sich im Überschuß der Lauge wieder löst, u. dann durch  $K_3Fe(CN)_6$  zu V oxydiert wird.

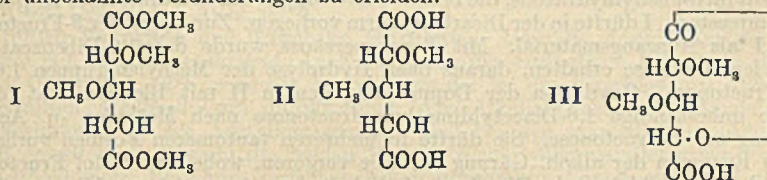


Versuche. Verb.  $C_{12}H_8ON_2$  (II), aus I mit der 3-fachen Menge konz.  $H_2SO_4$  oder mit der 6-fachen Menge 80%ig.  $H_2SO_4$  2 Stdn. bei 100°. Aus A. hellgelbe bis fast farblose Krystalle vom F. 104°, bei 120° u. 1 mm Druck sublimierbar, färbt sich beim Stehen an der Luft langsam gelb; ist opt.-inakt. u. reduziert Fehling nicht, entfärbt aber  $KMnO_4$ -Lsg. rasch. Ll. in organ. Lösungsm., wl. in h. W. Das Hydrochlorid kristallisiert aus der h. tief gelbroten Lsg. in konz. HCl in grüngelben Nadeln vom F. 184°; ll. in A., wird von W. hydrolyt. gespalten. — Neben II entsteht noch in geringer Menge ein 2. Prod.  $C_{12}H_8O_2N_2$ , aus Lg. rotgelbe Nadeln vom F. 159°, Sublimationstemp. 140° bei 0,6 mm, swl. in k. W., l. in Säuren u. Alkalien. — Verb.  $C_{18}H_{14}ON_2$  (IV), aus II mit Phenylmagnesiumbromid in sd. Ä. Aus Bzl. gelbe Krystalle vom F. 149°, wl. in PAe., sonst ll. Färbt sich mit Säuren rot. Hydrochlorid, fast schwarze glänzende Krystalle vom F. 130°, tiefrot l. in A. Pikrat, aus Bzl. dunkelcarminrote Krystalle vom F. 139° (Zers.). — Jodmethylat, F. 96° (Zers.). — Acetylderiv. von IV,  $C_{20}H_{16}O_2N_2$ , aus verd. A. farblose rhomb. Krystalle vom F. 176°. — Das Benzylanalogon von IV,  $C_{18}H_{16}ON_2$ , entsteht entsprechend aus II mit Benzylmagnesiumchlorid. Aus Bzl. + PAe. gelbe Krystalle vom F. 132°. Pikrat, karminrote Blättchen vom F. 128° (Zers.). Acetylderiv.,  $C_{22}H_{18}O_2N_2$ , aus verd. A. farblose Krystalle vom F. 139°. — Jodmethylat von II,  $C_{13}H_{11}ON_2J$ , aus II mit  $CH_3J$  5 Stdn. bei 100°; lange rotbraune Nadeln vom F. 213° (Zers.). Perchlorat, gelbbraune, goldig glänzende Blättchen vom F. 208° (Zers.). Pikrat, ockergelbe Nadeln vom F. 200°. — Verb.  $C_{13}H_{10}O_2N_2$  (V), aus dem Jodmethylat von II mit alk. 3%ig.  $K_3Fe(CN)_6$ -Lsg. Aus verd. A. lange hellgelbe Nadeln vom F. 181°. Daraus entstehen mit Phenylmagnesiumbromid 2 Prodd. Das eine kristallisiert beim Anreiben mit Ä., aus A. hellgelbe verfilzte Nadelchen vom F. 264°, das andere, ölige Prod. gibt ein in rotbraunen Tafelchen kristallisierendes Pikrat vom F. 170° (Zers.). (Ber. dtsh. chem. Ges. 67. 1980—85. 5/12. 1934. Jena, Univ.) OHLE.

**Otto Th. Schmidt und Hans Zeiser**, Die Methylierung von Trioxyglutarsäuren und Weinsäure mit Diazomethan. Vff. erhalten bei der Darst. des Dimethylesters der Trioxyglutarsäure mittels Diazomethan (aus Nitrosomethylurethan u. methylalkoh. Kalilauge) in absol. Ä. u. Nachmethylieren mit  $CH_3I$  +  $Ag_2O$  in einer Ausbeute von 60% der Theorie den Trimethoxyglutarsäuredimethylester. Für den Verlauf der Me-

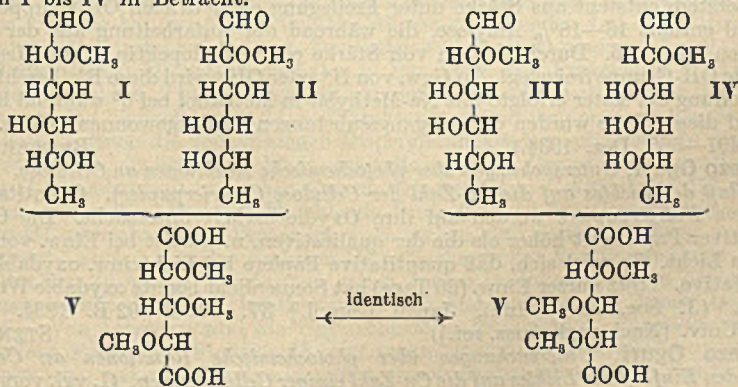


thylierung wurde bewiesen, daß bei der Einw. von Diazomethan neben der Veresterung der Carboxylgruppen die beiden Hydroxyle in  $\alpha$ - u.  $\beta$ -Stellung leicht methyliert werden, während sich die Hydroxylgruppe der anderen  $\alpha$ -Stellung der Methylierung durch Diazomethan widersetzt. Bei der Verseifung des mit Diazomethan erhaltenen Prod. resultiert das kryst. Lacton einer *Oxydimethoxyglutarsäure* (III), das nur über II aus I entstanden sein konnte. Freie Weinsäure gibt mit Diazomethan sofort den *d-Dimethoxybernsteinsäuredimethylester* in guter Ausbeute (95% der Theorie). Dasselbe Prod. gibt Weinsäuredimethylester. Verss. mit Schleimsäure ergaben, daß diese wegen ihrer geringen Löslichkeit nur wenig Methyl aufnimmt. Zuckersäure nimmt, neben den zur Veresterung nötigen zwei Methylen, noch zwei Methylene auf, scheint aber dabei bisher unbekannte Veränderungen zu erleiden.



Versuche. *d-Dimethoxybernsteinsäuredimethylester*,  $\text{C}_8\text{H}_{14}\text{O}_6$ . Darst. vgl. vorst. Reinigung durch Dest. im Vakuum.  $\text{Kp.}_{14}$  131—132°. Entsteht ebenso aus Weinsäuredimethylester.  $[\alpha]_{\text{D}}^{20} = +83,04^\circ$ . — *d-Dimethoxybernsteinsäure*,  $\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}_6$ : aus vorst. Verb. durch Verseifen mit  $\frac{1}{6}$ -n. Baryt. Krystalle, F. 153—154° (aus Aceton + Bzl.). — *Oxydimethoxyglutarsäuredimethylester*,  $\text{C}_8\text{H}_{16}\text{O}_7$ : aus (Xylo-)Trioxyglutarsäure (F. 149—150°) mit Diazomethan in Ä. Gelbes, zähes Öl.  $\text{Kp.}_{0,003}$  97—99°. —  $\alpha$ -Oxy- $\alpha'$ , $\beta$ -dimethoxyglutarsäurelacton (III)  $\text{C}_7\text{H}_{10}\text{O}_6$ : aus vorst. Verb. durch Verseifung mit n-NaOH u. W. im Dampfbad, Dest. im Hochvakuum bei  $\text{Kp.}_{0,003}$  150°. Krystalle (aus Essigester-P.Ae.). F. 109,5—110,5°. Ll. in W., A., Essigester, Aceton. — *l-(Arabo-)Trimethoxyglutarsäuredimethylester*,  $\text{C}_{10}\text{H}_{18}\text{O}_7$ : aus *l*-(Arabo-)Trioxyglutarsäure (F. 127°,  $[\alpha]_{\text{D}}^{18} = -23,3^\circ$ ) mit Diazomethan in Ä., Rohprod. mit  $\text{CH}_3\text{I} + \text{Ag}_2\text{O}$  nachmethylieren u. im Hochvakuum dest. Farbloses Öl.  $\text{Kp.}_{0,005}$  74—75°.  $[\alpha]_{\text{D}}^{18} = +32,2^\circ$  ( $\text{CH}_3\text{OH}$ ). *Dimethylamid*, Krystalle, F. 173—174°.  $[\alpha]_{\text{D}}^{18} = +59,4^\circ$  (W.). (Ber. dtsh. chem. Ges. 67. 2120—2127. 1934. Heidelberg, Chem. Inst. d. Univ.) VOGEL.

Otto Th. Schmidt und Hans Zeiser, *Zur Konfiguration der Digitalose*. Zur Entscheidung der Frage, ob dem Oxydationsprod. der Digitalose, der  $\alpha$ , $\beta$ -Dioxy- $\alpha'$ -methoxyglutarsäure von KILIANI, Xylo- oder Ribokonfiguration zukommt, wurde eine von KILIANI hergestellte kleine Menge dieser Säure von Vff. nach ihrer neuen Methode (vgl. vorst. Ref.) methyliert. Der Vergleich mit den entsprechenden (Xylo-) bzw. (Ribo-)Trimethoxyglutarsäuren ergab, daß die neue Säure mit keiner der genannten Glutarsäuren ident. war. Das Dimethylamid zeigte sich vielmehr ident. mit *l*-(Arabo-)Trimethoxyglutarsäuredimethylamid (V). Aus diesem Ergebnis geht hervor, daß die Lactonregel von HUDSON auch in diesem Falle gültig ist, daß aber die Phenylhydrazinregel von HUDSON nur dann angewendet werden kann, wenn die  $\alpha$ -ständige Hydroxylgruppe unsubstituiert ist. Für die Konfiguration der *Digitalose* kommen die Formeln I bis IV in Betracht.





Versuche. *l*-Trimethoxyglutarsäuredimethylester, C<sub>10</sub>H<sub>18</sub>O<sub>7</sub>: aus Monomethyltrioxyglutarsäure mit Diazomethan in Ä., Nachmethylieren mit CH<sub>3</sub>I + Ag<sub>2</sub>O. Farbloses, klares Öl. Kp.<sub>0,003</sub> 69—69,5°. [α]<sub>D</sub><sup>18</sup> = +29,6° (CH<sub>3</sub>OH). Dimethylamid, C<sub>10</sub>H<sub>20</sub>O<sub>5</sub>N<sub>2</sub>: F. 173—174°. [α]<sub>D</sub><sup>18</sup> = +59,4° (W.). (Ber. dtsh. chem. Ges. 67. 2127 bis 31. 1934. Heidelberg, Chem. Inst. d. Univ.)

VOGEL.

F. Micheel und K. Horn, *Über eine vergärbare Diketose, die 5-Ketofructose (5-Fructonose)*. Vff. stellen zunächst die Konst. der Diketodimethyltetrose (I) (MICHEEL, C. 1932. II. 858) sicher. Durch Ozonspaltung des Dimethylen-2,3,4,5-tetraoxyhexadiens (II) wurde l-Weinsäure erhalten. Die beiden CO-Gruppen in der Diketose befinden sich daher an den C-Atomen 2 u. 5. Sie wurden nachgewiesen durch Bldg. eines Bis-p-nitrophenylhydrazons, die beiden OH-Gruppen durch Darst. eines Di-p-nitrobenzoesäureesters. I dürfte in der Dicarboxylform vorliegen. Zur Darst. der 5-Fructonose diente II als Ausgangsmaterial. Mit Benzoepersäure wurde das 1,6-Dibenzoat der Dimethylenfructonose erhalten, daraus nach Hydrolyse der Methylengruppen 1,6-Dibenzoylfructonose. Oxydation der Doppelbindungen in II mit Bleitetraacetat führte über die unbeständige 1,6-Diacetyldimethylenfructonose nach Methylen- u. Acetyl-bspaltung zur 5-Fructonose. Sie dürfte in mehreren tautomeren Formen vorliegen. Von den Enzymen der alkoh. Gärung wird sie vergoren, wobei auf 1 Mol Fructonose nur 1 Mol CO<sub>2</sub> gebildet wird. Die Geschwindigkeit der Gärung ist nur 1/3 so groß wie die der Glucose. — 1,4-Dimethyl-1,4-diketotetrose, F. 77°, [α]<sub>D</sub><sup>16</sup> = +106° (W.); Bis-p-nitrophenylhydrazon, C<sub>18</sub>H<sub>20</sub>O<sub>6</sub>N<sub>6</sub>, F. 218°, [α]<sub>D</sub><sup>16</sup> = -1101° (Pyridin); Di-p-nitrobenzoat, C<sub>20</sub>H<sub>16</sub>O<sub>10</sub>N<sub>2</sub>, F. 155°, [α]<sub>D</sub><sup>16</sup> = +137,9° (Chlf.); 1,6-Dibenzoylfructonose, C<sub>20</sub>H<sub>18</sub>O<sub>8</sub>, aus II mit Benzoepersäure u. Hydrolyse mit 5%ig. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, Kristalle aus A.-Bzn. F. 155°, [α]<sub>D</sub><sup>19</sup> = -99,3° (A.); 1,6-Diacetylfructonosedihydrat, C<sub>10</sub>H<sub>14</sub>O<sub>8</sub>·2 H<sub>2</sub>O, aus II mit Bleitetraacetat u. Verseifung mit W., F. 75°, [α]<sub>D</sub><sup>18</sup> = +79,4° (Essigester); nach Abspaltung der Acetyle nach FISCHER-ZEMPLEN Fructonose, C<sub>6</sub>H<sub>10</sub>O<sub>6</sub>, amorph, [α]<sub>D</sub><sup>18</sup> = -29,7° (W.); Bisosazon, C<sub>30</sub>H<sub>30</sub>O<sub>2</sub>N<sub>8</sub>, F. 198° (Zers.), [α]<sub>D</sub><sup>20</sup> = +20,8° → -9,3° (Pyridin); Bis-p-nitrophenylhydrazon, C<sub>18</sub>H<sub>20</sub>O<sub>8</sub>N<sub>6</sub>, F. 220° (Zers.). (Liebigs Ann. Chem. 515. 1—10. 1934.)

BREDERECK.

M. Samec, *Die Stärke*. Kurze, allgemeinverständliche Darst. der Grundzüge der Stärkechemie. (Z. Volksernähr. 9. 275—77. 294—95. 1934.)

OHLE.

A.-F. Damansky, *Untersuchungen über die Veresterung der Stärke und ihrer Abbauprodukte*. Die Acetylierungsmethode von PEISER (C. 1927. I. 716) u. PRINGSHEIM (C. 1928. I. 2705) führt zu Abbauprodd. der Stärke, Amylose u. Biosc. Acetylierung mit Pyridin-Essigsäureanhydrid (FRIESE, C. 1928. II. 2128) u. mit einem Gemisch von Eg.-Essigsäureanhydrid in Ggw. von Cl oder SO<sub>2</sub> (HAWORTH u. a., C. 1929. I. 992) verwandelt Stärke in Amylose. Sämtliche Methoden verändern daher das Ausgangsmaterial. Vf. erhält mit Essigsäureanhydrid-Pyridin unter besonderen Bedingungen ein Diacetat, das nach der Verseifung wohl das Ausgangsmaterial zurückliefert. Bei längerer Acetylierung entsteht ein Triacetat, das dem der Amylose entspricht. Vf. acetyliert natürliche Stärke, Amylopektin u. Amylose mit Acetylchlorpyridin; mit Cinnamylchlorpyridin u. Benzoylchlorpyridin gewinnt er die entsprechenden Ester. Die Veresterungsverss. zeigen, daß Amylopektin u. Stärke ident. sind. Das wird weiter dadurch bestätigt, daß beide einen Gelatinierungspunkt haben, Amylose nicht. Letztere entsteht aus Stärke unter Freilegung einer dritten OH-Gruppe. Kartoffelmehl enthält 16—18% Amylose, die während der Aufarbeitung aus der Stärke entstanden sein muß. Durch Kochen von Stärke oder Amylopektin in wss. Lsg. wird eine dritte OH-Gruppe freigelegt. In Ggw. von H<sup>+</sup> oder OH<sup>-</sup> wird diese Rk. beschleunigt. Die Verseifung der Ester erfolgte mit Na-Methylat in Methanol bei 0° während längerer Zeit. Auf diese Weise wurden die Ausgangssubstanzen zurückgewonnen. (Ann. Chim. [11] 2. 491—565. Dez. 1934.)

BREDERECK.

Sutezo Oguri, *Untersuchungen über photochemische Reaktionen an Cellulose*. I. *Über den Einfluß des Lichtes auf die Cu-Zahl der Cellulose (Filtrierpapier)*. Quantitative u. qualitative Filtrierpapiere werden auf ihre Oxydierbarkeit untersucht. Die Cu-Zahl quantitativer Papiere ist höher als die der qualitativen, u. wächst bei Einw. von ultraviolettem Licht. Es zeigt sich, daß quantitative Papiere bei Lichteinw. oxydabler sind als qualitative. Trotz kurzer Einw. (20 Tage) hat Sonnenlicht bereits oxydable Wrkg. auf Cellulose. (J. Soc. chem. Ind., Japan [Suppl.] 37. 201 B—02 B. 1934. Tokyo, Waseda Univ. [Nach engl. Ausz. ref.]

STENZEL.

Sutezo Oguri, *Untersuchungen über photochemische Reaktionen an Cellulose*. II. *Über den Einfluß des Lichtes auf die Cu-Zahl einiger Cellulosearten*. (I. vgl. vorst. Ref.)



Vf. bestimmt die Cu-Zahl einiger *Cellulose*arten, wie *Seidenpapier* u. *Viscoseseide*, um die Beziehung zwischen Cu-Zahl u. der Belichtungszeit mit Ultraviolettstrahlen festzustellen. Weiter geht aus Vers.-Ergebnissen hervor, daß die Anwesenheit von NaOH die Bldg. des Red.-Prod. verzögert; W. hat dagegen keinen Einfluß. Die Cu-Zahl des Seidenpapiers steigt mit der Belichtungszeit in linearer Proportion, dagegen nicht so bei der Viscoseseide. Vf. führt dies auf die ungleiche Belichtung der kleingeschnittenen Cellulosefasern gegenüber dem Seidenpapierbogen zurück. Durch die Verwendung der Hg-Lampe auftretende kleine Mengen Ozon können die Oxydation der Cellulose beeinflussen. Durch Verwendung von Quarzglas wurde ozonfrei gearbeitet. Aus dem Unterschied in den Meßergebnissen geht hervor, daß der Einfluß der geringen Ozonmengen nicht zu vernachlässigen ist. (J. Soc. chem. Ind., Japan [Suppl.] 37. 620 B—21 B. Okt. 1934. [Nach engl. Ausz. ref.] STENZEL.

**Ichiro Sakurada** und **Takehiko Hurukawa**, *Über die Acetylierung der Alkalicellulose mit Essigsäureanhydrid*. In Fortsetzung der vorläufigen Mitteilung (I. SAKURADA, C. 1929. I. 1288) wird die Acetylierung der bei den verschiedenen Alkalikonz. hergestellten *Alkalicellulosen* durchgeführt. Die Alkaliaufnahme der Ramiefasern u. der Essigsäuregeh. des Acetylierungsprod. wird bei den verschiedenen Alkalikonz. graph. verglichen. Obwohl die beiden Kurven nicht völlig parallel gehen, wird eine nahe stöchiometr. Beziehung zwischen Alkaliaufnahme u. Veresterungsgrad vermutet. Bis zur Alkalikonz. von 7,9 Vol.-% zeigt das Veresterungsprod. das Röntgendiagramm der natürlichen Cellulose, bei der Konz. von 15,7 Vol.-% erhält man ein scharfes Diagramm der *Hydratcellulose*. Bei noch höherer Konz. wird das Diagramm der Hydratcellulose immer unschärfer, u. in der Nähe des Durchstoßpunktes tritt Schwärzung auf. Bei 47,2% ist das Diagramm der Hydratcellulose verschwunden, u. das neue, aber unscharfe Diagramm tritt auf. Vf. weisen darauf hin, daß HESS u. TROGUS (C. 1934. I. 533) durch Methylierung der *Alkalicellulose II* eine Halb-methylcellulose erhalten haben, die ein eigenes scharfes Diagramm liefert. Es liegt daher nahe anzunehmen, daß bei der Acetylierung ebenfalls ein Halbacetat zu erhalten ist. (J. Soc. chem. Ind., Japan [Suppl.] 37. 679 B—82 B. Nov. 1934. Kioto, Inst. of Physical and Chemical Research. [Nach dtsh. Ausz. ref.] STENZEL.

**Max Ulmann**, *Untersuchungen über die Molekülgröße technischer Acetylcellulose (Cellit)*. *Osmometrische Untersuchungen an verdünnten Lösungen polymerer Kohlenhydrate*. VII. Mitt. (VI. vgl. C. 1935. I. 902.) *Cellit* (I. G.-Cellit 1930) wird in Anlehnung an das von H. J. ROCHA angegebene Verf. (fraktionierte Fällung der Acetonlsg. mit W.) zu 4 Fraktionen aufgeteilt u. der osmot. Druck von Fraktion II, die dem Ausgangsmaterial nahesteht, u. Fraktion III, das gegenüber II weitgehend abgebaut ist, in hochgradig verd. Eg.-Lsg. gemessen. Vergleicht man die Ergebnisse der Bestst., so ist ersichtlich, daß sowohl die hochviscose Fraktion II als auch die niedrigviscose Fraktion III bis zu Molekülen von der Größe eines *Biosanhydrids* dispergiert werden können. Alle Dispersionsänderungen verlaufen mit endlicher Geschwindigkeit: Im molekularen Gebiet stufenweise, wobei der Molekülzerfall durch S-förmige Kurven wiedergegeben werden kann. Ein Unterschied zwischen beiden Fraktionen besteht insofern, als die niedriger viscose Fraktion III leichter zu dispergieren ist. In Konz.-Gebieten (0,4 bis 0,5%), wo Fraktion II noch keine Änderung der Dampfspannung des Lösungsm. hervorruft, weist Fraktion III schon einen deutlichen osmot. Druck auf. Es ist von besonderem Interesse, daß die bei den beiden Cellitfraktionen vorliegenden Lsg.-Verhältnisse weitgehend den früher untersuchten Lsg.-Zuständen von *Grenzdextrinacetat 1* u. 2 (krystallisierte *Acetylcellulose II*) entsprechen (l. c.). Das Verh. von Fraktion II u. III u. dem *Grenzdextrinacetat 1* u. 2 in Abhängigkeit von der Konz. zeigt Aufteilungen der Molekülgröße zu geraden Vielfachen von 2 C<sub>6</sub>. Charakterist. unterscheiden sie sich in den Konz.-Intervallen, in denen die verschiedenen Dispergierungsstufen auftreten. In dieser Hinsicht besteht eine gewisse Ähnlichkeit einerseits zwischen *Grenzdextrinacetat 2* u. *Cellit*-fraktion II u. andererseits zwischen *Grenzdextrinacetat 1* u. *Cellit*-fraktion III. Die bei *Grenzdextrinacetat 2* u. Fraktion II fehlende Stufe (C<sub>6</sub>)<sub>4</sub> ist bei *Grenzdextrinacetat 1* u. Fraktion III zu beobachten. Ferner ist zu bemerken, daß ebenso wie Lsgg. von *Grenzdextrinacetat 1* auch Lsgg. der Fraktion III bei sehr großer Verdünnung eine Komplikation des Lsg.-Zustandes zu erkennen geben, indem in diesen Gebieten höhere als zu erwartende u. mit der Konz. kontinuierlich sich ändernde osmot. Drucke beobachtet werden. — Von Interesse sind die Unterschiede in Viscosität u. Filmbldg.-Vermögen der einzelnen Präparate: Fraktion II zeigt techn. genügende Viscosität u. gutes Filmbldg.-Vermögen, während das ihm in seinen osmot. nachweisbaren Lsg.-Zuständen ent-



sprechende *Grenzextrinacetat 2* von niedriger Viscosität ist u. kein Filmbldg.-Vermögen besitzt. Hieraus folgt, daß Viscosität u. Filmbldg.-Vermögen in keinem direkten Zusammenhang mit dem Mol.-Gew. eines Stoffes stehen. Vf. weist auf die Schwierigkeit hin, bei techn. *Cellulit*, als Gemisch von verschiedenen großen Molekül aggregaten u. bei hochpolymeren Stoffen im allgemeinen durch Mol.-Gew.-Best.-Methoden, wie sie allgemein angewandt werden, einen nur annähernd den tatsächlichen Verhältnissen gerecht werdenden Überblick zu gewinnen. (Ber. dtsh. chem. Ges. 68. 134—45. 9/1. 1935.)

STENZEL.

**Ichiro Sakurada und Tozo Kitabatake**, *Über Diacetylcellulose*. (Vorl. Mitt.) *2,3-Diacetylcellulose* wird auf folgendem Wege dargestellt. Feine Kupferseide wird nach HELFERICH u. KOESTER (C. 1924. I. 2104) trityliert. Die erhaltene *6-Monotritylcellulose* ergibt ein eigenes aber linienarmes Röntgendiagramm. Die Tritylcellulose wird in Pyridin aufgel. 3 Stdn. auf dem Wasserbad oder 7 Tage bei Zimmertemp. acetyliert. Zur Enttritylierung der *2,3-Diacetyl-6-monotritylcellulose* wird in Chlf. gel., eine bei Zimmertemp. gesätt. Lsg. von HCl in Chlf. zugesetzt u. die *2,3-Diacetylcellulose* mit PAc. vollkommen abgeschieden. CH<sub>3</sub>COOH-Geh. 41,3% (theoret. 48,8%). Die Substanz zeigt gegenüber den bisher bekannten Acetylcellulosen ein eigenes Röntgendiagramm. — Es wird ferner durch Tritylierung der acetonlöslichen *Acetylcellulose* des Handels festgestellt, daß ein Drittel der freien Hydroxylgruppen die primäre ist. Dies bedeutet, daß bei der Herst. der sekundären Acetylcellulose aus der Triacetylcellulose Acetylgruppen von den drei verschiedenen Stellungen (2, 3, 6) mit gleicher Wahrscheinlichkeit abgespalten werden. (J. Soc. chem. Ind., Japan [Suppl.] 37. 604B bis 605B. Okt. 1934. Kioto, Institute of Physical & Chemical Research. [Nach dtsh. Ausz. ref.]

STENZEL.

**T. Tomonari**, *Zur Kenntnis des Nitrierungsmechanismus und der Eigenschaften der Nitrocellulose*. V. (IV. vgl. C. 1935. I. 1062.) Es wird der Verlauf der Denitrierung von *Trinitrofasern* (13,84% N) mit alkoh. (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>S in Abhängigkeit von der Zeit verfolgt, wobei die Lösbarkeit sowie das Röntgendiagramm der Denitrierungsprodd. ermittelt wurde. Zwischen 10 u. 2,5% N-Geh. wurden nur die Interferenzen von Trinitrat u. natürlicher Cellulose u. unterhalb nur die der natürlichen Cellulose beobachtet. Danach stellt die Denitrierung eine störungslos verlaufende micellar-heterogene Rk. mit *Trinitrocellulose I* als Ausgangsmaterial u. natürlicher Cellulose als Rk.-Prod. dar. Dementsprechend zeigen die Denitrierungsprodd. anomale Löslichkeitsverhältnisse. Bei 13,2% N-Geh. wurden nur 19,6% von Aceton gel., bei 12,3% bereits nicht mehr. Die um die Micelle sich bildende acetonunl. Celluloseschicht schützt die Trinitrocellulose vor der Auflösung. Ähnlich liegen die Verhältnisse bei der Denitrierung von in Methanol teilweise oder vollständig l. Nitrocellulose. — Die Denitrierungsverd. der Trinitrofaser mit einer Mischsäure von 35 Vol. HNO<sub>3</sub> ( $d = 1,52$ ), 35 Vol. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> ( $d = 1,84$ ) u. 30 Vol. W. ( $T = 30^{\circ}$ ) zeigen, daß bis zu einer N-Abnahme von 13,8 auf 12,9% das scharfe Faserdiagramm von Trinitrocellulose I beobachtet wird. Unterhalb 12,9% ist das Entstehen des Rk.-Prod. röntgenograph. nicht nachweisbar. Eine Möglichkeit zur Beurteilung der Anordnung der reagierten Anteile ergibt sich aus der röntgenograph. Unters. der Verseifungsprodd. nach der Denitrierung mit alkoh. (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>S. In den Verseifungsprodd. der partiell mit Mischsäure denitrierten Prodd. von etwa 11,8% N-Geh. ab treten die Interferenzen der *Hydratcellulose* neben denen der natürlichen Cellulose auf. Vf. deutet die Bldg. der Hydratcellulose in Zusammenhang mit der Bldg. einer von Trinitrocellulose verschiedenen Nitrocellulose (Umwandlung mit A. in Dinitrat der Hydratcellulose von 12,9% N-Geh. ab). (Vgl. C. 1934. II. 3501.) (J. Soc. chem. Ind., Japan [Suppl.] 37. 622B—624B. Okt. 1934. Kurashiki, Forsch.-Lab. d. Kurashiki Kenschoku K. K. [Nach dtsh. Ausz. ref.]

STENZEL.

**T. Tomonari**, *Zur Kenntnis des Nitrierungsmechanismus und der Eigenschaften der Nitrocellulose*. VI. *Über den Reaktionsmechanismus bei der Mindernitrierung*. (V. vgl. vorst. Ref.) In den vorangehenden Unters. ist gezeigt worden, daß die Nitrierungsrk. von *Cellulosefasern* mit wasserarmen HNO<sub>3</sub>-H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>-Gemischen bevorzugt micellar-heterogen verläuft. Die Rk.-Weise gründet sich auf die Annahme, daß das Verhältnis zwischen chem. Rk.-Geschwindigkeit u. Diffusionsgeschwindigkeit sehr groß ist. Bei entsprechender Änderung dieses Verhältnisses ist der Übergang dieser Flächenrk. in eine Zonenrk. denkbar, die im Grenzfall zu einer permutoiden Rk. führen kann. Da es offen bleibt, ob die Nitrierung mit wasserarmen HNO<sub>3</sub>-H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>-Gemischen auch in ähnlicher Weise erfolgt, wird der Vorgang der Nitrierung mit verschiedener Zus. untersucht. Aus den Messungen geht hervor, daß bei konstantem Verhältnis HNO<sub>3</sub>-H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>



die Nitrierungsgeschwindigkeit mit zunehmender W.-Konz. abnimmt. Bei der W.-Konz. von 20 Vol.-% tritt die Bldg. einer in Methanol l. Zwischenverb. (*Dinitrocellulose*) gegenüber der Hochnitrierung in den Vordergrund. Bei Verwendung einer Mischsäure von 30 Vol.-% W.-Konz. erhält man nur Rk.-Prodd. unvollständigen Umsatzes (8,0% N-Geh. nach 2 Stdn.), die in Methanol u. Aceton wenig l. sind. Der röntgenograph. Nachweis der *Hydratecellulose* besonders bei dieser Konz. kann damit bedingt sein, daß die Cellulose mit Salpetersäure die Knechtverb. bildet (vgl. C. TROGUS u. HESS, C. 1934. II. 48). Der Nachweis der Hydratecellulose legt die Annahme nahe, daß das Rk.-Mittel schon in das Micellinnere eingedrungen ist, bevor die Veresterungsrk. eintritt. Zusammenfassend läßt sich schließen, daß die Nitrierung mit wasserreichen Gemischen im Extremfall annähernd permutoid abläuft; mit mittelmäßig wasserhaltigen Gemischen stellt sie eine Zonenrk. dar. (J. Soc. chem. Ind., Japan [Suppl.] 37. 654B bis 657B. Nov. 1934. Kurashiki, Forsch.-Lab. d. Kurashiki Kenshoku K. K. [Nach dtsh. Ausz. ref.] STENZEL.)

**W. Bladergroen**, *Über den heutigen Stand der Digitalischemie*. Übersicht (mit Literaturangaben). (Chem. Weekbl. 31. 674—80. 1934.) PANGRITZ.

**Walter A. Jacobs und Robert C. Elderfield**, *Die Digitalisglucoside*. VIII. *Der Abbau der Lactonseitenkette von Digitoxigenin*. (VII. vgl. C. 1933. II. 3577). Aus  $\gamma$ -Digitoxanoldisäure stellen Vf. die entsprechende Ketosäure (mit CrO<sub>3</sub>) dar. Der Dimethylester der hieraus nach CLEMMENSEN erhaltenen *Digitoxansäure* liefert mit Phenylmagnesiumbromid ein *Bisdiphenylcarbinol*, das durch Einw. von CrO<sub>3</sub> 3 C-Atome von den ursprünglich vorhandenen verliert u. in eine einbas. Säure C<sub>20</sub>H<sub>32</sub>O<sub>2</sub> übergeht. Diese Säure, wie auch ihr Methyl- u. Äthylester zeigen die gleichen Eigg. u. FF. wie die *Ätiocholansäure* von WIELAND, SCHLICHTING u. JACOBI (C. 1927. I. 443), so daß vorbehaltlich genauerer Unters. ihre Identität anzunehmen ist. (Science, New York. [N. S.] 80. 434. Nov. 1934. New York, ROCKEFELLER-Inst. f. medicin. Forsch.) ERLB.

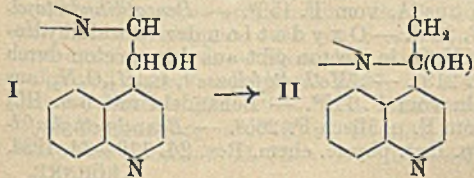
**Walter A. Jacobs und Robert C. Elderfield**, *Die Struktur der herzwirksamen Aglucone*. (Vgl. vorst. Ref.) Vf. geben auf Grund ihrer neuesten Arbeiten u. auch der von TSCHESCHE (C. 1935. I. 412) Strukturformeln für *Strophantidin*, *Periplogenin*, *Digitoxigenin* u. *Gitoxigenin* an. Eine ausführliche Arbeit wird angekündigt. (Science, New York. [N. S.] 80. 533—34. 1934. New York, ROCKEFELLER-Inst. f. medicin. Forsch.) ERLBACH.)

**Antonio Sosa**, *Beitrag zur biochemischen Untersuchung von Betula alba, L. Über ein neues Heterosid, das Betulosid, und seine prosthetische Gruppe, das Betuligenol*. Im wesentlichen schon nach C. R. hebdom. Séances Acad. Sci. referiert (C. 1933. II. 1193). Das Aglykon des *Betulosids* wird *Betuligenol* genannt. (Rev. Acad. Sci. Madrid 31. 81—99. 1934. Paris, Lab. de Physique Végétale. Sep.) LINDENBAUM.

**Kurt Hieke**, *Einiges über Saponine*. Allgemeinverständliche Ausführungen über die grundlegenden Eigg. der Saponine. (Dtsh. Apotheker-Ztg. 49. Nr. 100. Suppl. 125 bis 126. 15/12. 1934. Plauen.) PANGRITZ.

**László Zechmeister und Géza Tóth**, *Vergleich von tierischem und pflanzlichem Chitin*. (Math. nat. Anz. ung. Akad. Wiss. 51. 260—64. 1934. Pécs, Ungarn, Univ. [Orig.: ung.; Ausz.: dtsh.] — C. 1934. I. 2599.) SAILER.

**Paul Rabe, Herbert Haeuszler und Wilhelm Hochstätter**, *Über das Hydrocinchonin von H. Emde, eine Richtigstellung, und über das Epicinchonin von J. Suszko und A. Tomanek, eine Aufklärung. Stereochemische Forschungen*. IV. *Zur Kenntnis der Chinaalkaloide*. XXIX. (XXVIII. vgl. C. 1933. I. 3940.) I. EMDE (C. 1932. II. 65) verglich die Abhängigkeit des Drehungsvermögens vom Säuregrad bei den Chinaalkaloiden mit der bei den Chinatoxinen. Indessen ist sein *Hydrocinchonin* vom F. 112° kein Toxin, sondern *Epihydrocinchonidin* in unreinem Zustand, denn das wahre *Hydrocinchotoxin* (vgl. P. RABE, C. 1932. II. 1455 u. frühere Arbeiten; ferner A. KAUFMANN, Ber. dtsh. chem. Ges. 49 [1916]. 2304) ist ein Öl. — Ferner verhalten sich *Hydrocinchonin* u. *Hydrocinchonidin* beim Erhitzen mit 25%ig. HCl nicht gleich, vielmehr gibt ersteres das *Epihydrocinchonin*, letzteres das *Epihydrocinchonidin*, in beiden Fällen ist nur am C-Atom 4 (das die alkoh. Gruppe trägt) ster. Umlagerung erfolgt. — II. Das *Epicinchonin* von J. SUSZKO u. A. TOMANEK (C. 1933. II. 69) ist in Wirklichkeit kein Epimeres des Cinchonins (I),





sondern damit strukturisomer u. wird als *hetero (=h-)Cinchonin* (II) bezeichnet; es ist also kein 1,2-Hydramin, sondern ein 1,1-Hydramin. Denn SCHEEL (Diss. Hamburg 1932) erhielt aus *Hydrocinchonin* mit  $\text{PBr}_5$  als Nebenprod. ein „*Hydrocinchoninbromid*“, das aber im Unterschied zu diesem selbst gegen Lackmus neutral reagiert, was nur so zu erklären ist, daß das Bromatom am selben C-Atom haftet, wie das bas. N-Atom der „anderen Hälfte“. Hydrolyse gibt ein isomeres *Hydrocinchonin*, eben das *h-Hydrocinchonin* gemäß Formel II; dieses erwies sich als ident. mit dem Red.-Prod. des „*Epicinchonins*“ von SUSZKO u. TOMANEK; daher ist ihr „*Epicinchonin*“ (F. 179—180°) als *h-Cinchonin* zu bezeichnen. Da ihr „*p-Toluolsulfonsäureester des Cinchonins*“ vom F. 173° gegen Lackmus sehr schwach bas. reagiert, so ist bereits bei der Umsetzung des *Cinchonins* mit p-Toluolsulfochlorid Umlagerung in die h-Reihe eingetreten. —

**Versuche.** *Epiphydrocinchonidin* aus *Hydrocinchonidin* in 10 Teilen 25<sup>0</sup>/<sub>ig</sub>. HCl durch 48-std. Erhitzen in Röhren; Aufarbeitung nach EMDE; aus dem so erhaltenen Chlorhydrat wurde in W. mit  $\text{NH}_3$  u. Seignettesalz das *Hydrocinchonidinmonotartrat* abgeschieden, aus dessen Mutterlauge  $\text{NH}_3$  ein Öl fällt, das allmählich fest wurde u. an Essigester etwas Ausgangsstoff abgab. Die zweite Krystallfraktion aus Aceton war fast reines *Epiphydrocinchonidin* vom F. 106—109°, Misch-F. 104—106°,  $[\alpha]_{\text{D}}^{13} = +49,3^{\circ}$  in 99<sup>0</sup>/<sub>ig</sub>. A.; Toxinprobe negativ. — Wurde nach dem Erhitzen von *Hydrocinchonin* mit 25<sup>0</sup>/<sub>ig</sub>. HCl mit NaOH die Rohbase ausgefällt, so zeigte sie keine Toxinreaktion. Ä.-Extraktion im Soxhlet lieferte Ausgangsbasis, weiterhin *Epiphydrocinchonin* vom F. 126° u.  $[\alpha]_{\text{D}}^{17} = +85,9^{\circ}$  in 99<sup>0</sup>/<sub>ig</sub>. A. — Die Base von SUSZKO u. TOMANEK wurde in 3<sup>0</sup>/<sub>ig</sub>.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  mit Pd-Mohr unter 2 at  $\text{H}_2$  in 1 Stde. hydriert; Fälln mit  $\text{NH}_3$  u. Umkrystallisieren aus A.; F. 202—203°,  $[\alpha]_{\text{D}}^{20} = +152,1^{\circ}$  (in 99<sup>0</sup>/<sub>ig</sub>. A.); Misch-F. mit *h-Hydrocinchonin* aus dem *h-Bromid*; 202—204°. — Der *p-Toluolsulfonsäureester* von SUSZKO u. TOMANEK bildet aus A. Nadeln vom F. 167° (Zers.),  $[\alpha]_{\text{D}}^{22} = +50,1^{\circ}$  (in 99<sup>0</sup>/<sub>ig</sub>. A.). Der daraus durch Umesterung mit Kaliumbenzoat erhaltene *Benzoösäureester des h-Hydrocinchonins* krystallisierte nicht. Die durch Verseifen mit alkoh. KOH erhaltene Base wurde durch fraktionierte Verteilung nach JANTZEN (Dechemo-Monographie Nr. 48) *Hydrocinchonin*, ein gelbliches Öl u. als Hauptprod. *h-Hydrocinchonin*,  $\text{C}_{19}\text{H}_{23}\text{ON}_2$ , gewonnen; F. aus wenig A. 202—203°,  $[\alpha]_{\text{D}}^{22} = +152,9^{\circ}$  (in 99<sup>0</sup>/<sub>ig</sub>. A.); wl. in Ä. (Liebigs Ann. Chem. 514. 61—68. 1934. Hamburg, Univ.) KRÖHN.

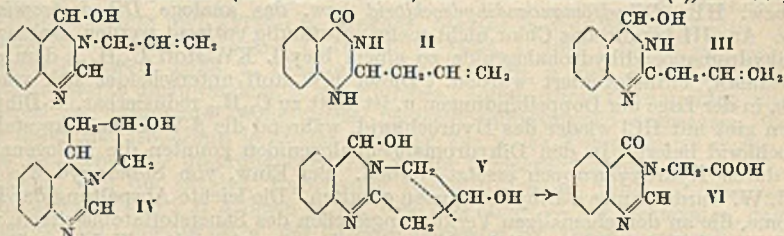
Munio Kotake und Tadahi Mitsuwa, *Zur Kenntnis der Konstitution des Strychnins*. II. Mitt. Über die Konstitution des Strychnins und der Tafelbase. (I. vgl. C. 1933. II. 2138.) Vff. haben den oxydativen Abbau der Benzalderiv. der „*Tafelbase*“ untersucht u. einige neue Tatsachen gefunden.

**Versuche.** *Methylstrychnin*,  $\text{C}_{22}\text{H}_{26}\text{O}_3\text{N}_2 + 4 \text{H}_2\text{O}$ , F. aus W. 282°. — „*Tafelbase*“,  $\text{C}_{24}\text{H}_{30}\text{O}_3\text{N}_2$ , aus *Methylstrychnin* in A. durch 5—6-std. Erwärmen mit Na-Äthylat auf dem Wasserbad, Nadeln aus A. vom F. 156°; daraus mit 6-n. HCl durch Erwärmen:  $\text{C}_{22}\text{H}_{25}\text{O}_2\text{N}_2\text{Cl} + \text{H}_2\text{O}$ , Nadeln aus W. oder A., F. 265—268°; mit 6-n.  $\text{HNO}_3$  k., dann Verdünnen mit W., Zersetzen mit KOH u. Extrahieren mit  $\text{CHCl}_3$ :  $\text{C}_{22}\text{H}_{28}\text{O}_4\text{N}_2$ , F. aus A. 212—213°. — Konz. KOH führt k. die *Chlorverb.* vom F. 265—268° in eine Verb.  $\text{C}_{22}\text{H}_{24}\text{O}_3\text{N}_2 + 3 \text{H}_2\text{O}$  über, F. aus A. 219°; ll. in W. mit neutraler Rk., nach Erwärmen ist die Rk. der Lsg. stark alkal. — „*Tafelbasejodmethylat*“,  $\text{C}_{24}\text{H}_{30}\text{O}_3\text{N}_2 \cdot \text{CH}_3\text{J}$ , durch Erhitzen im Rohr mit JCH<sub>3</sub> auf 100° (4 Stdn.), F. aus W. 304°. Hieraus durch Behandeln mit Alkali, Extrahieren mit  $\text{CHCl}_3$  u. neuerliches Erhitzen mit JCH<sub>3</sub> auf 100°: *Jodmethylat*  $\text{C}_{24}\text{H}_{30}\text{O}_3\text{N}_2 \cdot \text{CH}_3\text{J}$  vom F. aus W. 217°; entsteht auch aus dem Einwirkungsprod. von KOH auf das Jodmethylat vom F. 304° durch Behandeln mit äth. HJ-Lsg. — „*Benzaltafelbase*“  $\text{C}_3\text{H}_{34}\text{O}_3\text{N}_2$  aus der „*Tafelbase*“ in w. A. mit Benzaldehyd u. einigen Tropfen konz. KOH. Gelbe Nadeln aus A. oder Aceton, F. 168°. — Oxydation der Benzalverb. in Aceton + etwas Eg. mit  $\text{KMnO}_4$  in Aceton gibt durch Einengen des Acetons eine Verb.  $\text{C}_{31}\text{H}_{38}\text{O}_7\text{N}_2$ , weiße Nadeln aus A., F. 226°. — Red. der „*Tafelbase*“ in verd. HCl mit Pd-Schwarz +  $\text{H}_2$  gibt nach Alkalischemachen „*Dihydrotafelbase*“,  $\text{C}_{21}\text{H}_{32}\text{O}_3\text{N}_2$ , Prismen aus A. vom F. 156°. — *Benzaldihydrotafelbase*,  $\text{C}_{31}\text{H}_{38}\text{O}_3\text{N}_2$ , gelbe Prismen aus A., F. 204°. — Oxydation der Benzaldihydrotafelbase in wasserhaltigem Aceton mit  $\text{KMnO}_4$  in Aceton gibt aus dem Aceton durch Extrahieren mit Ä.  $\text{C}_{31}\text{H}_{38}\text{O}_5\text{N}_2$ , F. aus A. 219°. — „*Methyltafelbase*“,  $\text{C}_{23}\text{H}_{28}\text{O}_3\text{N}_2$ , aus *Methylstrychnin* mit Na-Methylat, Nadeln vom F. 117°. — Behandeln mit 6-n. HCl gibt das obige *Chlorid* aus „*Tafelbase*“ vom F. u. Misch-F. 265°. — *Benzalmethyltafelbase*,  $\text{C}_{30}\text{H}_{35}\text{O}_3\text{N}_2$ , F. aus A. 210°. (Sci. Pap. Inst. phys. chem. Res. 24. 119—34. 1934. [Orig.: dtsh.] KRÖHNKE.



Robert Robinson, *Strychnin und Brucin*. XXX. Bemerkungen zu einer Arbeit von M. Kotake und T. Mitsuwa. Polemik gegen die vorst. ref. Arbeit, die außer experimentellen Fehlern Mißverständnisse u. Nichtbeachtung von Arbeiten des Vf. aufweist. Die von den japan. Autoren aufgestellte Formel ist daher abzulehnen. (J. chem. Soc. London 1934. 1490—91. Oxford, Univ.) KRÖHNKE.

K. S. Narang und J. N. Rây, *Vasicin*. (Vgl. C. 1934. II. 613.) An Stelle der von SPÄTH u. KUEFFNER (C. 1934. II. 63) für das von ihnen als mit Peganin ident. angeschene *Vasicin* aufgestellten Formel I wird mit Rücksicht darauf, daß nach REYNOLDS u. ROBINSON (C. 1935. I. 1246) eine Verb. der Formel (I), F. 130°, hat,



während *Vasicin* bei 208° schm., u. die von GHOSE u. a. (C. 1933. I. 614) angenommene Formel II nicht die Bldg. von 4-Oxychinazolin-3-essigsäure erklärt, für *Vasicin* die Formel III oder weniger wahrscheinlich Formel IV angenommen. Die Bldg. von 4-Oxychinazolin-3-essigsäure (VI) würde aus III über V erfolgen. (J. Soc. chem. Ind., Chem. & Ind. 53. 698—99. 10/8. 1934. Lahore, Indien, Univ.) BUSCH.

René Bousset, *Über die Magnesiumverbindung des Pinenchlorhydrats. Einwirkung von Äthylenoxyd*. Während Methylformiat auf die Mg-Verb. des Pinenchlorhydrats unter Bldg. von Camphan-2-methanol einwirkt (BOUSSET u. VAUGIN, C. 1930. II. 3400), reagiert Äthylacetat ausschließlich unter Bldg. von Camphan (Hauptprod.), *Dibornyl*, etwas *Bornylen* u. eines nicht identifizierten Ketons; das Rk.-Prod. enthält weder Methylbornylcarbinol noch Methylbornylketon. — Äthylenoxyd wirkt auf die Mg-Verb. in Ä. zunächst nicht ein; beim Vertreiben des Ä. erfolgt eine heftige Rk.; nach Hydrolyse des Rk.-Prod. erhält man *Camphan-2-äthanol* (I), das ster. dem Borneol oder dem Isborneol entspricht. Zähle Fl., Kp.<sub>17</sub> 135—136°; erstarrt bei langem Aufbewahren u. hat dann F. 25°, D.<sup>21</sup> 0,952, n<sub>D</sub><sup>21</sup> = 1,4831; [α]<sub>5460</sub> = —35,6°, [α]<sub>4360</sub> = —60,55° in Bzl. *Saures Phthalat*, Krystalle aus Bzl.-PAe., F. 155°, [α]<sub>5460</sub> = —16,8°, [α]<sub>4360</sub> = —32,55° in Bzl. — Das verwendete Pinenchlorhydrat hatte F. 129 bis 130°, [α]<sub>5460</sub> = —40°, [α]<sub>4360</sub> = —66,7° in Bzl. (Bull. Soc. chim. France [5] 1. 1305 bis 1308. 1934.) OSTERTAG.

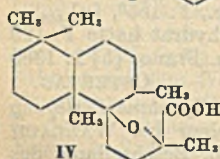
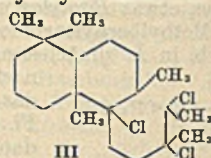
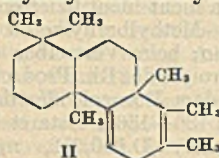
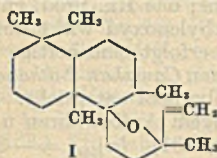
Marcel Delépine, René Alquier und Frédéric Lange, *Spontane Zerlegung des Pinennitrolbenzylamins*, C<sub>10</sub>H<sub>18</sub>(NO)(NH·CH<sub>2</sub>·C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>). Aus einer bei WALLACH (Liebigs Ann. Chem. 252 [1889]. 130) mitgeteilten kristallograph. Beschreibung des *Pinennitrolbenzylamins* (I) läßt sich der Schluß ziehen, daß die inakt. Form dieser Verb., die bei der Darst. aus Pinennitroschlorid meist erhalten wird, von selbst in ihre akt. Komponenten zerfällt. Tatsächlich erhält man durch Krystallisation von inakt. I aus schwach übersätt. alkoh. Lsg. gut ausgebildete Krystalle der beiden Antipoden, die sich mechan. trennen lassen. [α]<sub>D</sub> der beiden Formen beträgt +76° u. —91,6°, während nach LYNN (J. Amer. chem. Soc. 41 [1919]. 363) die reinen akt. Formen ±92° aufweisen. Andere Lösungsm., wie Bzl., Ä. oder A. + Ä., geben schlechtere Resultate. (Bull. Soc. chim. France [5] 1. 1250—52. 1934. Collège de France.) OSTERTAG.

P. C. Rây, *Synthese von Thiocampher und anderen cyclischen Thioketonen*. *Thiocampher* entsteht in guter Ausbeute durch gleichzeitige Einw. von H<sub>2</sub>S u. HCl-Gas auf Campher in absol. A. bei 0°. Rote Krystalle aus Bzl. oder verd. A., F. 145°. Riecht campherartig, etwas unangenehm. Bei der Einw. von (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>S oder H<sub>2</sub>S auf Campher oder Pernitrocampher oder von S auf Bornyl-MgCl erhält man nur geringe Mengen eines unreinen Prod. — Nach dem gleichen Verf. erhält man auch *Thiocyclohexanon* u. dessen Trimeres; FROMM (C. 1927. II. 2747) erhielt bei dieser Rk. nur das Trimere. (Nature, London 134. 1010. 1934. Kalkutta, Univ. College.) OSTERTAG.

J. R. Hosking und C. W. Brandt, *Über die Diterpenoxyde des Harzes von Ducrydium Colensoi*. II. Mitt. Zur Kenntnis des *Manoyloxyds*. (I. vgl. C. 1934. II.



1453.) Dem *Manoyloxyd* aus dem Harz von *Dacrydium Colensoi* wird die Konst. I zugeschrieben. Als Prodd. seiner Dehydrierung mit Se nach DIELS wurden 1,2,5-Trimethylnaphthalin u. 1,2,8-Trimethylphenanthren erhalten. Durch Einw. von Ameisensäure auf *Manoyloxyd* bildete sich ein tricycl. KW-stoff, das *Isomanoen* (II). Das durch katalyt. Red. erhaltene *Dihydromanoyloxyd* ergab mit Ameisensäure das bicycl.  $\beta$ -*Dihydromanoen*. Beide Rk.-Prodd. haben je zwei Doppelbindungen, von denen nur je eine katalyt. reduzierbar ist, was mit einer Wanderung der Doppelbindungen nach den stabilsten Stellen des Moleküls begründet wird. Mit HCl entstand aus *Manoyloxyd* ein beständiges *Trihydrochlorid*  $C_{20}H_{35}Cl_3$  (III); aus *Dihydromanoyloxyd* wurde mit HCl bzw. HBr *Dihydromanoendihydrochlorid* bzw. das analoge *Dihydrobromid* erhalten. Aus III konnte das Chlor nicht mehr vollständig entfernt werden, wohingegen die *Dihydromanoendihydrohalogenide* zu einem bicycl. KW-stoff  $C_{20}H_{34}$ , dem  $\alpha$ -*Dihydromanoen*, enthalogeniert wurden. Dieser KW-stoff unterscheidet sich von der  $\beta$ -Verb. in der Lage der Doppelbindungen u. ist glatt zu  $C_{20}H_{38}$  reduzierbar.  $\alpha$ -*Dihydromanoen* gibt mit HCl wieder das Hydrochlorid, während die  $\beta$ -Verb. kein kristallines Hydrochlorid liefert. In den *Dihydromanoenhalogeniden* konnten die Halogenatome nicht durch Hydroxylgruppen ersetzt werden. Bei Einw. von Silberoxyd wie auch von sd. W. wurde immer  $\alpha$ -*Dihydromanoen* erhalten. Die leichte Abspaltung der Halogenatome, die an den ehemaligen Verknüpfungsstellen des Sauerstoffatoms sitzen, weist darauf hin, daß der Sauerstoff im *Manoyloxyd* an zwei tertiäre Kohlenstoffatome gebunden ist, was durch die leichte Spaltbarkeit des Sauerstoffringes durch Säuren bestätigt wird.  $\alpha$ -*Dihydromanoen* enthält kein konjugiertes System. Die in der Seitenkette endständige Methylengruppe im *Manoyloxyd* ist durch die Bldg. der kristallinen *Monocarbonsäure*  $C_{19}H_{32}O_2$  (IV) bei der Oxydation mit  $KMnO_4$  u. durch die Bldg. von viel Formaldehyd neben etwas Ameisensäure bei der Ozonisation bewiesen. Das Kohlenstoffskelett der Formel I für *Manoyloxyd* stimmt mit dem der Formeln für *Sclareol* (RUZICKA u. JANOT, C. 1931. II. 46) u. für *Agathendisäure* (RUZICKA u. HOSKING, C. 1931. I. 1912) überein. Die aus *Sclareol* u. aus *Dihydroscclareol* dargestellten Hydrochloride sind mit denen aus *Manoyloxyd* bzw. *Dihydromanoyloxyd* erhaltenen ident.,



u. durch Dehydrierung von Dehydroisogathensäuremethylester (l. c.) wurde 1,2,8-Trimethylphenanthren erhalten (HAWORTH u. MAVIN, C. 1933. I. 425). Im *Scclareol* haften demnach die beiden tertiären Hydroxylgruppen an denselben Kohlenstoffatomen, die im *Manoyloxyd* durch Sauerstoff ätherartig verbunden sind. Für die beiden anderen Diterpenoxyde des Harzes von *Dacrydium Colensoi*, das *Ketomanoyloxyd* u.

das *Trioxyditerpenoxyd*, wird die gleiche bzw. eine ähnliche Lagerung des Sauerstoffringes angenommen.

Versuche. *Isomanoen* (II),  $C_{20}H_{32}$ , aus *Manoyloxyd* (I) mit 98%ig. Ameisensäure,  $Kp_{0,2}$  139—140°;  $d^{15}_4 = 0,9519$ ,  $n_D^{15} = 1,5199$ . — *Dihydroisomanoen*, aus II durch Hydrierung mit Platinoxid in Eg., enthält noch eine nichthydrierbare Doppelbindung;  $d^{18}_4 = 0,9354$ ,  $n_D^{18} = 1,5098$ . — Dehydrierung von II mit Se ergab 1,2,5-Trimethylnaphthalin u. 1,2,8-Trimethylphenanthren. —  $\beta$ -*Dihydromanoen*,  $C_{20}H_{34}$ , aus *Dihydromanoyloxyd* mit Ameisensäure.  $Kp_{0,2}$  123—124°;  $d^{19}_4 = 0,9164$ ,  $n_D^{19} = 1,5048$ ; nimmt bei der katalyt. Red. nur 1 Äquivalent  $H_2$  auf; das Rk.-Prod. ( $Kp_{0,1}$  145°) ist noch ungesätt. — *Manoentrihydrochlorid* (III),  $C_{20}H_{35}Cl_3$ , aus I in absol. A. bei 0° mit trockenem HCl, F. 118—120°; Abspaltung von HCl durch Anilin ergab noch Cl-haltiges Prod. vom  $Kp_{0,4}$  156—160°. — *Dihydromanoendihydrochlorid*,  $C_{20}H_{36}Cl_2$ , aus *Dihydromanoyloxyd* mit HCl, F. 120—122°. —  $\alpha$ -*Dihydromanoen*,  $C_{20}H_{34}$ , aus vorst. Verb. mit Anilin,  $Kp_{0,3}$  149—150°;  $d^{21}_4 = 0,9206$ ,  $n_D^{21} = 1,5089$ ; nimmt bei katalyt. Hydrierung eine zwei Doppelbindungen äquivalente Menge  $H_2$  auf u. gibt bei Einw. von Ameisensäure *Dihydroisomanoen*. — *Dihydromanoendihydrobromid*,  $C_{20}H_{36}Br_2$ , F. 97°; gibt mit Silberoxyd oder sd. W.  $\alpha$ -*Dihydromanoen*. — Ozonisierung von *Manoyloxyd* in  $CCl_4$ ; es wird Formaldehyd nachgewiesen. — *Monocarbonsäure*  $C_{19}H_{32}O_2$  (IV),



aus I mit  $\text{KMnO}_4$ , F. 74—75° (krystallograph. Messungen von F. Turner: orthorhomb. System,  $a:b:c = 0,52:1:0,26$ , vorhandene Formen, Flächenwinkel u. a. s. Original). — Verb.  $\text{C}_{19}\text{H}_{32}\text{O}_2\text{Cl}_2$ , aus IV mit HCl, F. 133—134°. — *Trihydrochlorid*  $\text{C}_{20}\text{H}_{35}\text{Cl}_3$ , aus Sclareol (F. 105°, Darst. durch fraktionierte Dest. von Muskateller-Salbeöl) mit HCl, F. 120°; Mischprobe mit Mancoentrihydrochlorid gab keine Depression. — *Dihydrochlorid*  $\text{C}_{20}\text{H}_{30}\text{Cl}_2$ , aus Dihydroscclareol (F. 114—115°; Darst. aus Sclareol) mit HCl, F. 121—122°; Mischprobe mit Dihydromanoendihydrochlorid gab keine Depression. (Ber. dtsh. chem. Ges. 68. 37—45. 9/1. 1935. Wellington, Neu Seeland, Dominion Labor.)

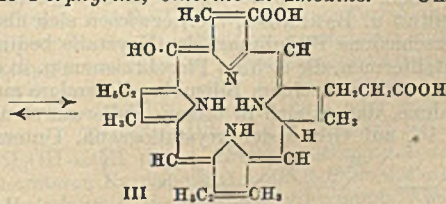
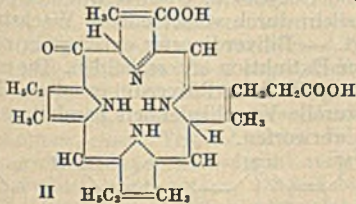
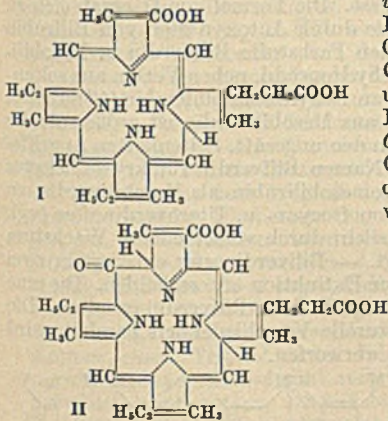
SCHWALBACH.

Emma M. Dietz und Tyrrell H. Werner, *Studien in der Chlorophyllreihe*. XIII. *Kernisomerisation der Porphyrine*. (XII. vgl. C. 1934. I. 1983.) Es ist gelungen, das *Isorhodoporphyrin* (C. 1933. I. 2953) in *Rhodoporphyrin*, u. das *Pyrochloroporphyrin* in *Phylloporphyrin* umzuwandeln, u. zwar mittels Säuren. Diese Umwandlung wird als ein Beweis der prototrop. Isomerisation beider Porphyrintypen angesehen. Weiter spricht dafür die Isolierung je zweier isomerer Zn- u. Fe-Komplexsalze dieser Porphyrine, aus denen die ursprünglichen Porphyrine regeneriert werden können. — Die Feststellung, daß die katalyt. Hydrierung zwischen *iso*- u. „wahren“ Porphyrinen einen Unterschied von 2 H-Atomen ergibt, wird diskutiert. — Vff. nehmen an, daß das Grundgerüst des Chlorophylls u. der Chlorine entweder ein *Dihydroisorporphyrin*, oder auch ein *Dihydroporphyrin* ist, beide auf der gleichen Hydrierungsstufe stehend.

Versuche. Zn-Salz des *Isorhodoporphyrindimethylesters*,  $\text{C}_{34}\text{H}_{36}\text{O}_4\text{N}_4\text{Zn}$ , aus Chlf.- $\text{CH}_3\text{OH}$  rote Nadeln; Spektrum in Ä.: I. 610,8—586,5; II. 565—536; III. Schatten bei 519. E.-A. 444; R. d. I.: I, II, III. — Zn-Salz des *Rhodoporphyrindimethylesters*,  $\text{C}_{34}\text{H}_{36}\text{O}_4\text{N}_4\text{Zn}$ ; Spektrum in Ä.: I. 604—582; II. 562,5—533; III. Schatten bei 514,7; E.-A. 439; R. d. I.: I, II, III. — Fe-Salz des *Isorhodoporphyrindimethylesters*,  $\text{C}_{34}\text{H}_{36}\text{O}_4\text{N}_4\text{FeCl}$ , aus Chlf.- $\text{CH}_3\text{OH}$  umkrystallisiert, Spektrum des *Hämochromogens* in Pyridin-Hydrazinlsg.: I. 586—559; II. 538—522; R. d. I.: I, II. Fe-Salz des *Rhodoporphyrindimethylesters*,  $\text{C}_{34}\text{H}_{36}\text{O}_4\text{N}_4\text{FeCl}$ , Spektrum des *Hämochromogens* in Pyridin-Hydrazinlsg.: I. 575—556; II. 535—520; R. d. I.: I, II. — Die Umwandlung von *Isorhodoporphyrin* in *Rhodoporphyrin* geschieht durch 48-std. Stehen in 50%ig.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  in  $\text{N}_2$ -Atmosphäre, die Ausbeute an *Rhodoporphyrin* beträgt bis zu 60%. Die Umwandlung wurde außerdem vollzogen mittels 70%ig.  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , mit konz. HCl, mit HCl bzw. HBr in  $\text{CH}_3\text{OH}$ , Chlf. u. Eg. — Die Überführung von *Pyrochloro*- in *Phylloporphyrin* geschah in derselben Art, u. zwar in 50%ig. Ausbeute. Die Hydrierungsverss. wurden in der etwas abgeänderten WARBURG-Apparatur sowohl mit ADAMS Pt-Oxydkatalysator, wie mit Pd-Schwarz durchgeführt. (J. Amer. chem. Soc. 56. 2180—84. 1934. Cambridge, Mass., Harvard Univ.)

SIEDEL.

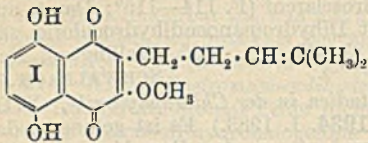
J. B. Conant, B. F. Chow und Emma M. Dietz, *Studien in der Chlorophyllreihe*. XIV. *Potentiometrische Titration der basischen Gruppen von Chlorophyllderivaten in Eisessiglösung*. (XIII. vgl. vorst. Ref.) Die potentiometr. Titrations von Pyrrol- u. Chlorophyllderiv. wurden nach der Methode von CONANT u. WERNER (C. 1931. I. 906) u. CONANT u. CHOW (C. 1933. II. 3541) mit *Perchlorsäure* in Eg.-Lsg. durchgeführt. Die Titrationskurven aller *Chlorophyllderiv.* zeigen drei deutlich bas. Gruppen an. Die Kurven sind verschieden für die verschiedenen Klassen der *Chlorophyllverb.*, wie *Porphyrene*, *Chlorine* u. *Rhodine*. — Um die



Titrationsergebnisse mit den Strukturformeln im Einklang zu bringen, müßten nach Vff. dem *Chlorin f* Formel I, dem *Rhodin l* die isomeren Formeln II u. III zukommen. (J. Amer. chem. Soc. 56. 2185—89. 1934. Cambridge, Mass., Harvard Univ.) SIEDEL.



Harry Raudnitz und Erwin Stein, *Über das Alkannin*. III. (I. u. II. vgl. C. 1931. II. 1578. 1932. I. 1670.) Neuere Unters. über *Alkannin* (I) vgl. BETRABET u. CHAKRAVARTI (C. 1933. II. 3136.) Es ist Vf. gelungen, I mittels des Ni-Salzes vollkommen zu reinigen u. in prachtvollen Krystallen von der konstanten Zus. C<sub>17</sub>H<sub>18</sub>O<sub>5</sub> zu gewinnen. Nachdem I schon auf Grund der früheren Unters. als Naphthazarinderiv. erkannt worden ist, erscheinen 10 C-Atome festgelegt. Durch den Nachweis eines OCH<sub>3</sub> ist ein weiteres C-Atom sichergestellt, während die restlichen 6 C-Atome einer Seitenkette angehören müssen, welche auf Grund der katalyt. Hydrierung eine Äthylengruppe enthält. I nimmt nämlich in Eg. in

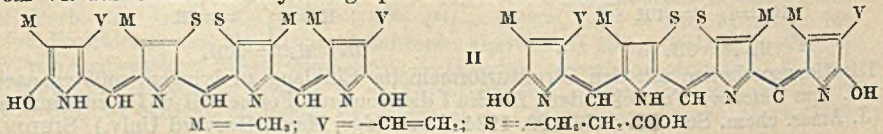


Ggw. von PtO<sub>2</sub> bei Raumtemp. 7 H<sub>2</sub> auf, entsprechend der Red. der Chinongruppe, der Absättigung einer Äthylengruppe u. der völligen Hydrierung des Naphthalinringes. Auch die Bldg. von Anthracen bzw. β-Methylanthracen bei der Zn-Staubhal. spricht für eine Seitenkette. Durch Ozonisierung des I in Eg. wurde die Bldg. von 1 Mol. Aceton (70% gefaßt) nachgewiesen. Die Funktion von 4 O-Atomen ist schon früher erkannt worden; das 5. O-Atom liegt als OCH<sub>3</sub> vor. Auf Grund dieser Befunde schreiben Vf. dem I obige Konst.-Formel zu, in welcher nur noch die Stellung des OCH<sub>3</sub> ungewiß ist. I wäre als ein 2-[2'-Methylpenten-(2')-yl-(5')]-3(?)-methoxy-5,8-dioxy-1,4-naphthochinon u. der Methyläther des von MAJIMA u. KURODA (C. 1922. III. 677) aufgefundenen Shikonins.

Versuche. *Alkannin* (I), C<sub>17</sub>H<sub>18</sub>O<sub>5</sub>. Präparat von MERCK in h. A. gel., mit Ni-Acetat 6 Stdn. gekocht, dunkelblauen Nd. abgesaugt, nacheinander wiederholt mit W., A., Bzl. ausgekocht, getrocknet, mit so viel 1%ig. methylalkoh. HCl zerlegt, daß die Farbe eben nach Rot umschlug, kurz aufgekocht, im Eisschrank stehen gelassen, Krystalle 10-mal aus A.-Ä. (9:1) umgel., im Hochvakuum getrocknet. Kupferbronze-farbene Nadelchen aus konz., lange, dunkelrote Spieße aus verd. Lsg., F. 109°. — *Tetraacetyldihydroalkannin*, C<sub>25</sub>H<sub>28</sub>O<sub>9</sub>. I mit Acetanhydrid, Na-Acetat u. Zn-Staub 4 Stdn. gekocht, h. filtriert, Eg. u. W. zugesetzt. Aus A. (Kohle) oder CCl<sub>4</sub> farblose Krystalle, F. 133—134°. (Ber. dtsch. chem. Ges. 67. 1955—59. 5/12. 1934. Prag, Deutsche Univ.) LINDENBAUM.

L. Zechmeister, *Die Carotinoide, ihre Beziehungen zu anderen Naturstoffen und ihre biologische Bedeutung*. Vortrag über die Carotinoide, ihre Beziehungen zum Vitamin A u. ihre Biosynthese. (Bull. Soc. Chim. biol. 16. 993—1008. Juli/Aug. 1934.) HILGETAG.

Rudolf Lemberg, *Gallenfarbstoffe*. VI. *Biliverdin, Uteroverdin und Oocyan*. (V. vgl. C. 1933. II. 2400.) Dehydrierung von Bilirubin liefert ein grünes Pigment, Dehydrobilirubin (II), das mit Oocyan (LEMBERG, C. 1931. II. 1146) u. Uteroverdin, (LEMBERG u. BARCROFT, C. 1932. II. 725) ident. ist. Die Formel von II ergab sich zu C<sub>33</sub>H<sub>34</sub>O<sub>6</sub>N<sub>4</sub>, 2 H-Atome weniger als Bilirubin. Die durch Autoxydation von Bilirubin u. Mesobilirubin in alkal. Lsg. entstehenden grünen Farbstoffe Biliverdin u. Mesobiliverdin erwiesen sich als Gemische, in denen die Dehydroprodd. neben Verbb. aus sekundären Umsetzungen enthalten sind. Die Ausbeute an Dehydromesobilirubin (*Glaucobilin* von FISCHER u. Mitarbeitern, C. 1932. II. 3103) aus Mesobiliverdin ist größer als die von Dehydrobilirubin aus Biliverdin, weil dieses an den ungesätt. Seitenketten Angriffs-punkte für Alkali u. O<sub>2</sub> besitzt. Vf. schlägt den Namen Biliverdin für kristallisiertes Dehydrobilirubin vor. Entsprechend ist Dehydromesobilirubin als Mesobiliverdin zu bezeichnen. — Die Unterschiede im opt. Verh. von Oocyan- u. Uteroverdinester (vgl. LEMBERG u. BARCROFT, l. c.) erwiesen sich als allein durch verschiedenes Wachstum u. verschiedene Bildungsart der Krystalle bedingt. — Biliverdinester existiert in zwei Krystallformen, die sich im Pleochroismus u. in der Extinktion unterscheiden. Die eine Form wurde aus reinem Bilirubin, die andere aus natürlichem Biliverdin erhalten. Die Annahme, daß es sich in diesem Falle um strukturelle Verschiedenheit handelt, wird vom Vf. auf Grund der kristallograph. Unters. verworfen.





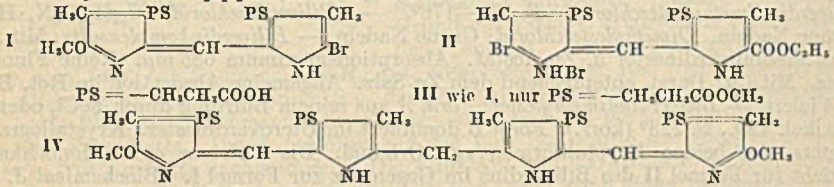
Versuche. *Autoxydation von Mesobilirubin* verläuft am besten mit großem Alkaliüberschuß. Spuren von Fe beschleunigen. Der nach Veresterung des Oxydationsprod. erhaltene *Mesobiliverdindimethylester* schm. bei 221° (korr.). — *Biliverdindimethylester*, auf dem entsprechenden Wege aus Bilirubin, schm. bei 220—221° (korr.). — Aus den Prodd. der Gmelinrk. für Mesobilirubin ließ sich durch Abbrechen der Rk. in der grünen Phase *Mesobiliverdin* erhalten. Es entspricht also die grüne Phase der Gmelinrk. dem Mesobiliverdin. — *Mesobiliverdin als Ferrichloriddoppelsalz des Dimethylesters* (C<sub>35</sub>H<sub>48</sub>O<sub>6</sub>N<sub>4</sub>·HCl·FeCl<sub>3</sub>, F. 276°) ergab die Oxydation von Mesobilirubinogen mit FeCl<sub>3</sub>. — *Mesobiliverdinchlorid*, C<sub>33</sub>H<sub>38</sub>O<sub>6</sub>N<sub>4</sub>·HCl: Grüne Nadeln. *Mesobiliverdindimethylesterchlorid*: F. 175—176°. — *Biliverdinchlorid*, C<sub>33</sub>H<sub>34</sub>O<sub>6</sub>N<sub>4</sub>·HCl: Grüne Nadeln. *Dimethylesterchlorid*: Grüne Nadeln. — *Biliverdinkomplexsalze*: Mit Zn: Aus Mesobiliverdinester u. Zn-Acetat. Absorptionsmaximum 685 mμ. Keine Fluoreszenz. Mit Cu: Darst. entsprechend dem Zn-Salz. Allgemeine Absorption im Rot, Blau u. Violet. — *Biliverdindimethylester: Form A* aus reinem Bilirubin durch FeCl<sub>3</sub> oder O<sub>2</sub> in alkal. Lsg., F. 223° (korr.). *Form B* dominiert im Uteroverdinester. Kristallograph. Unters. der beiden Krystallformen vgl. Original. Die Existenz eines Monochlorids spricht für Formel II des Biliverdins im Gegensatz zur Formel I. (Biochemical J. 28. 978—87. 1934. Cambridge.)

HEIMHOLD.

**Hans Fischer und Joseph Aschenbrenner**, *Neue Synthese von Methoxy-pyromethenen und bilirubinoiden Farbstoffen*. (14. Mitt. zur Kenntnis der Gallenfarbstoffe.) (13. vgl. C. 1934. II. 2836.) Es wird festgestellt, daß bei 5,5'-Dibrompyromethenen Ersatz des Br durch OH mit Ag- oder K-Acetat nicht möglich ist u. daß bei Einw. von methylalkoh. KOH immer nur 1 Br-Atom durch Methoxyl substituiert wird. Bei der Verseifung u. anschließenden Bromierung von 4,4'-Dimethyl-5,5'-dicarbothoxy-pyromethen-3,3'-dipropionsäure wurde neben 5,5'-Dibrom-4,4'-dimethylpyromethen-3,3'-dipropionsäurehydrobromid noch 5-Brom-4,4'-dimethyl-5'-carbothoxy-pyromethen-3,3'-dipropionsäurehydrobromid erhalten. Mit methylalkoh. KOH entsteht aus dem ersteren 5'-Brom-5-methoxy-4,4'-dimethylpyromethen-3,3'-dipropionsäure (I). Ihr Dimethylester u. dessen freie Base werden dargestellt. Es gelang nicht, das 5'-Bromatom gegen die OH-Gruppe umzutauschen oder die Substanz in bilirubinoide Farbstoffe überzuführen. — Bei der Veresterung von 5-Brom-4,4'-dimethyl-5'-carbothoxy-pyromethen-3,3'-dipropionsäurehydrobromid (II) mit CH<sub>3</sub>OH-HCl entsteht 5-Oxy-4,4'-dimethylpyromethen-5'-carbonsäure-3,3'-dipropionsäuredimethylester, der beim Erhitzen auf den F. decarboxyliert. Mit Diazomethan entsteht der 5-Methoxy-4,4'-dimethyl-5'-carbmethoxy-pyromethen-3,3'-dipropionsäuredimethylester. In dem Austausch von Br gegen OH mittels CH<sub>3</sub>OH-HCl liegt eine neue Bildungsweise für Oxy-pyromethene vor. — Weiter wurde isoliert: 5-Methoxy-4,4'-dimethylpyromethen-5'-carbonsäure-4,4'-dipropionsäuredimethylester, u. der 5'-Brom-5-methoxy-4,4'-dimethylpyromethen-3,3'-dipropionsäuredimethylester (III). Die 5-Brom-4,4'-dimethylpyromethen-5'-carbonsäure-3,3'-dipropionsäure wird als instabil befunden. Beständig ist der mit Diazomethan erhaltene Trimethylester. Durch Veresterung mit CH<sub>3</sub>OH-HCl werden nur die 3,3'-Propionsäurereste verestert. Die quantitative Umsetzung der 5-Brom-4,4'-dimethylpyromethen-5'-carbonsäure-3,3'-dipropionsäure zum entsprechenden Methoxy-pyromethen gelingt, wenn man dem CH<sub>3</sub>OH-KOH 1/5 Vol. W. zusetzt. Durch CH<sub>3</sub>OH-HCl wird die 5'-Carbonsäuregruppe nicht verestert, wohl aber mit Diazomethan. — Mit Formaldehyd-HCl wird aus 5-Methoxy-4,4'-dimethylpyromethen-5'-carbonsäure-3,3'-dipropionsäure ein Dimethoxykoprobilirubin (IV) erhalten. Mittels Diazomethan wird der Tetramethylester erhalten. Die GMELINsche Rk. ist mit dem Wegfall der blauen Phase die für methoxylierte Bilirubinoide charakteristische. Die Veresterung mit CH<sub>3</sub>OH-HCl führt zum Teil zur Bldg. freier Oxygruppen. Die Oxydation dieses so erhaltenen mit FeCl<sub>3</sub> Prod. ergibt ein *Ferrobilin*. — Der 5-Oxy-4,4'-dimethylpyromethen-3,3'-dipropionsäuredimethylester kondensiert mit Formaldehyd-HCl zum [Di-(5-oxy-4,4'-dimethylpyromethen-3,3'-dipropionsäuredimethylester)]-methan. Das Pyromethen II gibt mit Anilin in A. oder Ä. einen roten Farbstoff, 5-Anilino-4,4'-dimethylpyromethen-5'-carbonsäure-3,3'-dipropionsäure, der mit Diazomethan einen Trimethylester bildet. — Das 5,5'-Dibrom-4,4'-dimethyl-3,3'-diäthylpyromethenhydrobromid gibt mit CH<sub>3</sub>OH-KOH das 5'-Brom-5-methoxy-4,4'-dimethyl-3,3'-diäthylpyromethen. Da mit dem ersteren Pyromethen meist 5-Brom-4,4'-dimethyl-3,3'-diäthyl-5'-carbothoxy-pyromethenhydrobromid in Mischung vorkommt, bildet sich bei der Umsetzung mit CH<sub>3</sub>OH-KOH die 5-Methoxy-4,4'-dimethyl-3,3'-diäthylpyromethen-5'-carbonsäure; auch hier kann mit CH<sub>3</sub>OH-HCl die Methoxy- in die Oxygruppe umgewandelt werden. Während die Oxy-pyromethencarbonsäure nicht mit Form-



aldehyd — HCl zum Bilirubinoid umsetzbar ist, gelingt dies mit der entsprechenden Methoxyverb.; u. zwar entsteht der *Dimethyläther* eines symm. *Isoätiobilirubins*. — Die Methoxyverb. konnte mit propylalkoh. KOH u. W. bei 180—185° in das *5-Oxy-4,4'-dimethyl-3,3'-diäthylpyromethen* übergeführt werden, das mit Formaldehyd-HCl zum symm. *Isodioxyätiobilirubin* kondensiert. — Das *5,5'-Dibrom-3,3'-dimethylpyromethen-4,4'-dipropionsäurehydrobromid* wird mit  $\text{CH}_3\text{OH-KOH}$  in *5'-Brom-5-methoxy-3,3'-dimethylpyromethen-4,4'-dipropionsäure* umgewandelt. — Weiter werden dargestellt: *5,5'-Dianilino-4,4'-dimethyl-3,3'-diäthylpyromethenhydrobromid* u. *5-Anilino-4,4'-dimethyl-3,3'-diäthylpyromethen-5'-carbonsäure*.



Versuche. *4,4'-Dimethyl-5-carbäthoxy-pyromethen-5'-carbonsäure-3,3'-dipropionsäure*,  $\text{F. } 186-187^\circ$ . *5,5'-Dibrom-4,4'-dimethylpyromethen-3,3'-dipropionsäuredimethylester*,  $\text{C}_{19}\text{H}_{22}\text{O}_4\text{N}_2\text{Br}_2$ , aus Chlf. u.  $\text{CH}_3\text{OH}$  orange Prismen,  $\text{F. } 136^\circ$ . *5-Oxy-4,4'-dimethylpyromethen-5'-carbonsäure-3,3'-dipropionsäuredimethylester*,  $\text{C}_{20}\text{H}_{24}\text{O}_7\text{N}_2$ , aus Pyridin Nadeln,  $\text{F. } 231^\circ$ ; gibt in  $\text{CH}_3\text{OH}$  mit äth. Diazomethanlsg. *5-Methoxy-4,4'-dimethyl-5'-carbäthoxy-pyromethen-3,3'-dipropionsäuredimethylester*, aus  $\text{CH}_3\text{OH}$  gelbe Prismen,  $\text{F. } 94^\circ$ . — *5'-Brom-5-methoxy-4,4'-dimethylpyromethen-3,3'-dipropionsäuredimethylester* (I),  $\text{C}_{20}\text{H}_{25}\text{O}_6\text{N}_2\text{Br}$ ,  $\text{F. } 93^\circ$ , aus  $\text{CH}_3\text{OH}$  braune Prismen. — Trennung von *5'-Brom-5-methoxy-4,4'-dimethylpyromethen-3,3'-dipropionsäuredimethylester* u. *5-Methoxy-4,4'-dimethylpyromethen-5'-carbonsäure-3,3'-dipropionsäuredimethylester*. — *5-Methoxy-4,4'-dimethylpyromethen-5'-carbonsäure-3,3'-dipropionsäure*,  $\text{C}_{19}\text{H}_{22}\text{O}_7\text{N}_2$ , aus Eg. Nadeln,  $\text{F. } 210-218^\circ$ . — *5-Brom-4,4'-dimethyl-5'-carbäthoxy-pyromethen-3,3'-dipropionsäuredimethylester*,  $\text{C}_{21}\text{H}_{25}\text{O}_6\text{N}_2\text{Br}$ , aus Aceton- $\text{CH}_3\text{OH}$ , orange Krystalle,  $\text{F. } 130^\circ$ . — *5-Anilino-4,4'-dimethylpyromethen-5'-carbonsäure-3,3'-dipropionsäure*,  $\text{C}_{24}\text{H}_{25}\text{O}_6\text{N}_3$ , mit Aceton extrahiert, rote Prismen,  $\text{F. } 213^\circ$ . — *5-Anilino-4,4'-dimethyl-5'-carbäthoxy-pyromethen-3,3'-dipropionsäuredimethylester*,  $\text{C}_{27}\text{H}_{31}\text{O}_6\text{N}_3$ , aus  $\text{CH}_3\text{OH}$  orange Tafeln,  $\text{F. } 130^\circ$ . — *5-Methoxy-4,4'-dimethylpyromethen-5'-carbonsäure-3,3'-dipropionsäuredimethylester*,  $\text{C}_{21}\text{H}_{26}\text{O}_7\text{N}_2$ , aus Aceton- $\text{CH}_3\text{OH}$  gelbe Nadeln,  $\text{F. } 167^\circ$ ; gibt mit Diazomethan verestert das entsprechende *5'-carbäthoxy-deriv.*,  $\text{C}_{22}\text{H}_{28}\text{O}_7\text{N}_2$ , aus  $\text{CH}_3\text{OH}$  in gelben Drusen  $\text{F. } 94^\circ$ . — [*Di-(5-methoxy-4,4'-dimethylpyromethen-3,3'-dipropionsäure)*]-methan = *Dimethoxykoprobilirubin* (IV),  $\text{C}_{37}\text{H}_{44}\text{O}_{13}\text{N}_4$ , aus Pyridin-A. Nadeln,  $\text{F. } 253^\circ$ , GMEINsche Rk. nicht eindeutig, da Farbstoff in Chlf. swl. — *Dimethoxykoprobilirubintetramethylester*,  $\text{C}_{41}\text{H}_{52}\text{O}_{16}\text{N}_4$ , aus Chlf.-Aceton gelbbraune Krystalle,  $\text{F. } 152$  bis  $153^\circ$ , die GMEINsche Rk. ist positiv. Bei dem Vers. einer Veresterung mit  $\text{CH}_3\text{OH-HCl}$  tritt teilweise Spaltung zu *Dioxykoprobilirubintetramethylester* ein,  $\text{F. } 195^\circ$  unscharf; mit diesem Estergemisch wurde das entsprechende *Ferrobilin* dargestellt,  $\text{F. } 160^\circ$ . — *5-Oxy-4,4'-dimethylpyromethen-3,3'-dipropionsäuredimethylester*,  $\text{C}_{19}\text{H}_{24}\text{O}_7\text{N}_2$ , aus Chlf.-Eg.-Ester gelbe Prismen,  $\text{F. } 172^\circ$ . — [*Di-(5-oxy-4,4'-dimethylpyromethen-3,3'-dipropionsäuredimethylester)*]-methan,  $\text{C}_{36}\text{H}_{46}\text{O}_{16}\text{N}_4$ , aus Chlf.- $\text{CH}_3\text{OH}$ ,  $\text{F. } 190^\circ$ ;  $\text{F.}$  des entsprechenden *Ferrobilins*:  $160^\circ$ . — *4,4'-Dimethyl-3,3'-diäthylpyromethen-5,5'-dicarbonsäure*, neue Darst. — *5'-Brom-5-methoxy-4,4'-dimethyl-3,3'-diäthylpyromethen*,  $\text{C}_{16}\text{H}_{21}\text{O}_2\text{N}_2\text{Br}$ ,  $\text{F. } 107^\circ$ . — *5-Methoxy-4,4'-dimethyl-3,3'-diäthylpyromethen-5'-carbonsäure*,  $\text{C}_{17}\text{H}_{22}\text{O}_5\text{N}_2$ , aus  $\text{CH}_3\text{OH}$  gelbe Nadeln,  $\text{F. } 191^\circ$ . — *5-Methoxy-4,4'-dimethyl-3,3'-diäthyl-5'-carbäthoxy-pyromethen*,  $\text{C}_{18}\text{H}_{24}\text{O}_3\text{N}_2$ , aus  $\text{CH}_3\text{OH}$  gelbe Nadeln,  $\text{F. } 93^\circ$ . — *5,5'-Dianilino-4,4'-dimethyl-3,3'-diäthylpyromethenhydrobromid*,  $\text{C}_{27}\text{H}_{31}\text{N}_4\text{Br}$ , aus  $\text{CH}_3\text{OH-A.}$  grünblaue Krystalle,  $\text{F. } 265^\circ$ . — *5,5'-Dianilino-4,4'-dimethyl-3,3'-diäthylpyromethen*,  $\text{C}_{27}\text{H}_{30}\text{N}_4$ , aus A. braune Nadeln,  $\text{F. } 165^\circ$ . — *5-Anilino-4,4'-dimethyl-3,3'-diäthylpyromethen-5'-carbonsäure*,  $\text{C}_{22}\text{H}_{25}\text{O}_6\text{N}_3$ , mit Chlf. extrahiert, rote Nadeln,  $\text{F. } 226^\circ$ . — *5-Anilino-4,4'-dimethyl-3,3'-diäthyl-5'-carbäthoxy-pyromethen*,  $\text{C}_{23}\text{H}_{27}\text{O}_2\text{N}_3$ , aus  $\text{CH}_3\text{OH-W.}$ ,  $\text{F. } 147^\circ$ . — [*Di-(5-methoxy-4,4'-dimethyl-3,3'-diäthylpyromethen)*]-methan = *Dimethylester des Isoätiobilirubins*,  $[\text{C}_{33}\text{H}_{40}\text{O}_2\text{N}_4\text{Cl}_2]$  (Hydrochlorid) aus Chlf.-A. rote Prismen,  $\text{F. } 247^\circ$ ,  $\text{C}_{33}\text{H}_{44}\text{O}_2\text{N}_4$ , aus  $\text{CH}_3\text{OH}$  gelbe Prismen,  $\text{F. } 181^\circ$ . — [*Di-(5-oxy-4,4'-dimethyl-3,3'-diäthylpyromethen)*]-methan,  $\text{C}_{31}\text{H}_{40}\text{O}_2\text{N}_4$ , das entsprechende *Ferrobilin*,  $\text{C}_{31}\text{H}_{38}\text{O}_2\text{N}_4\text{FeCl}_3\cdot\text{HCl}$ ,  $\text{F. } 265^\circ$ . — *5-Oxy-4,4'-dimethyl-3,3'-diäthylpyromethen*,



$C_{15}H_{20}ON_2$ , aus Eg.-Ester Prismen, F. 200°; daraus *Bilirubinoid* mit Formaldehyd:  $C_{31}H_{40}O_2N_4$ , F. 265°. — *5-Oxy-4,4'-dimethyl-3,3'-diäthylpyromethen-5'-carbonsäure*,  $C_{16}H_{20}O_3N_2$ , aus Pyridin umkrystallisiert, F. 234°. — *5,5'-Dibrom-3,3'-dimethylpyromethen-4,4'-dipropionsäuredimethylester*,  $C_{16}H_{22}O_4N_2Br_2$ , aus  $CH_3OH$  umkrystallisiert, F. 158°. — *5'-Brom-5-methoxy-3,3'-dimethylpyromethen-4,4'-dipropionsäuredimethylester*,  $C_{20}H_{25}O_6N_2Br$ , aus Aceton- $CH_3OH$  gelbe Nadeln, F. 131°. (Hoppe-Seyler's Z. physiol. Chem. 229. 71—92. 1934. München, Techn. Hochschule.) SIEDEL.

P. Karrer und L. Loewe, *Die Konstitution von Astacin*. Kurze Wiedergabe der C. 1934. II. 1308 ref. Arbeit. (Nature, London 133. 986. 30/6. 1934. Zürich, Univ.) COR.

Fritz Kögl, *Über Wuchsstoffe der Auxin- und der Biosgruppe*. Zusammenfassender Vortrag (vgl. C. 1933. II. 3302. 1935. I. 87), der neben den Eigg. u. der Konst.-Aufklärung der Auxine auch das Biosproblem behandelt. Vf. stellt in Übereinstimmung mit EASTCOTT (C. 1928. II. 1675) die Identität von *Bios I* mit *meso-Inosit* fest. *Bios II* wurde aus Eidotter u. chines. Trockeneigelb in seidig glänzenden Nadeln vom F. 148° (unkorr.) isoliert, die eine Wirksamkeit von 25—30 Milliarden S.-E. (Saccharomyceseinheiten) pro g besitzen. Für *Bios II* wird die Bezeichnung *Biotin* vorgeschlagen. — *Bios III* ist vorläufig nur als Rohprod. vorhanden. Verss. mit Hefe zeigen, daß die *Bios I*- u. *Bios III*-Faktoren für sich allein unwirksam sind, daß sie aber die Wrkg. des *Biotins* beträchtlich erhöhen. — Vf. bezeichnet das *Biotin* als das *Phytohormon* der Zellteilung. (Ber. dtsh. chem. Ges. 68. Abt. A. 16—28. 9/1. 1935.) SIEDEL. —, *Über Wuchsstoffe der Auxin- und der Biosgruppe*. Auszug aus dem vorst. ref. Vortrag. (Chemiker-Ztg. 59. 45—46. 12/1. 1935.) PANGRITZ.

E. Fels, K. H. Slotta und H. Ruschig, *Die Reindarstellung der Hormone aus dem Corpus luteum*. Es werden die auch an anderer Stelle (C. 1934. II. 1476. 2848. 3778) mitgeteilten Ergebnisse der Unterss. über die Inhaltsstoffe des *Corpus luteum* zusammengestellt u. ergänzt. *Luteosteron A*: Zus.  $C_{21}H_{34}O_2$ . *Luteosteron C*: Zus.  $C_{21}H_{30}O_2$ . Die Umwandlung von *Luteosteron D* in *C* ist umkehrbar. (Klin. Wschr. 13. 1207—08. 1934. Breslau, Frauenklinik u. Chem. Inst. d. Univ.) HILDEBRANDT.

D. M. Wrinch, *Verhalten von Chromosomen im Hinblick auf Proteinmodelle*. Vf. versucht das Verh. von Chromosomen aus den Eigg. von Protein (Clupein + Nucleinsäure) zu erklären. (Nature, London 134. 978—79. 22/12. 1934.) BREDEREK.

E. M. Mystkowski, *Nephelometrische Untersuchungen mit Eiweißlösungen*. Es wird der Einfluß verschiedener Faktoren auf die Trübung einer Gelatineslg. bestimmt. Die  $p_H$ -Kurve zeigt ein Maximum bei  $p_H = 4,5$ . Mit der Erhöhung der Temp. fällt der Trübungsgrad, besonders im  $p_H$ -Bereich in der Nähe des isoelekt. Punktes. Der Zeit-einfluß ist ebenfalls nur in diesem Gebiet bemerkbar. Oberhalb  $p_H = 6,0$  u. unterhalb  $p_H = 4,0$  ist der Trübungsgrad unabhängig davon, ob sich das System im Sol- oder Gelzustand befindet. Der Übergang vom Sol- zum Gelzustand verläuft demnach nicht parallel mit einer Änderung des Tyndalleffektes. Es wird der Einfluß verschiedener Salze auf den Trübungsgrad bei wechselndem  $p_H$  gezeigt. Das Kurvenbild verschiebt sich je nach der Natur des Salzes, ebenso der Übergang vom Sol- in den Gelzustand. Im allgemeinen geben alle untersuchten Salze eine bedeutende Abschwächung der Trübung im Gebiet des isoelekt. Punktes. Einige Salze verursachen eine Gelatineausfällung, wobei der Übergang vom Sol- in den Gelzustand verhindert wird. Unter dem Einfluß von  $CaCl_2$  geht bei niedrigen Konz. die Gelierung parallel mit dem Trübungsgrad. Die beobachteten Änderungen des Gelatinegels unter dem Einfluß der erwähnten Faktoren werden schemat. dargestellt. (Biochem. Z. 273. 161—69. 1934.) BACH.

Z. Horowicz, *Untersuchungen über die Bindung der Biokolloide*. XIV. Mitt. *Adsorption von Stärke auf verschiedenen Emulsionsoberflächen*. (XIII. vgl. C. 1935. I. 1400.) Es wurde die Adsorption von Stärke auf Olivenöl (Abhängigkeit vom  $p_H$ , Schütteldauer u. Zusatz von  $HCl$ ,  $NaOH$ ,  $CaCl_2$  u.  $n$ -Propylalkohol), auf fl. Paraffin u. Amylalkohol, sowie die Koagulation von Eiweiß durch Schütteln bei verschiedenem  $p_H$  u. bei  $HCl$ - u.  $Na_2SO_4$ -Zusatz untersucht. Die Ergebnisse zeigten, daß auf der Oberfläche eines Fettes Stärke angehäuft wird, wobei sich eine stabile Membran von ungel. Stärke bildet, die stabilisierend auf die Ölemulsion wirkt. Beim Übergang zu größeren Tropfen wird die Membran zerrissen. Es zeigt sich weiter, daß die Stärke durch Adsorption einer Denaturierung unterliegt u. zwar durch Anhäufung der Polysaccharidmicellen auf der Oberfläche bis zum Übergang: gel. Stärke-Suspension. Dieser Prozeß kann

\*) Vgl. auch S. 1574ff.

\*\*) Siehe nur S. 1579ff.



durch die Entwässerung der Stärke erklärt werden, so daß zwei Faktoren (ladungsvermindernd u. wasseranziehend) eine Verstärkung der Membranbildung hervorgerufen.  $\text{HCl}$  u.  $\text{CaCl}_2$  u. auch Propylalkohol vergrößern die Adsorption, während  $\text{NaOH}$  ohne Einfluß ist. Auch auf der Oberfläche Amylalkohol-W. wird Stärke adsorbiert, während beim fl. Praffin keine Adsorption beobachtet wurde. Somit findet eine Adsorption nur da statt, wo die emulsionsbildende Komponente aus polaren Moll. besteht. Die Adsorption der Polysaccharide ist demnach kein rein physikal. Prozeß, sondern entspricht einer Chemosorption. Gleichzeitig folgt aus den Verss., daß die Bindung zwischen Polysaccharid-Eiweiß nicht durch die im Eiweiß anwesenden lipophilen Gruppen entstehen kann. (Biochem. Z. 257. 344—50. 1933. Warschau, Univ.) KLEV.

**St. J. v. Przyłocki und M. Z. Grynberg, Untersuchungen über die Bindung der Biokolloide.** XV. Mitt. *Eiweiß und Nuclein sowie dessen Abbauprodukte.* (XIV. vgl. vorst. Ref.) In den theoret. Betrachtungen über die Bindung von Eiweißkörpern mit anderen Substanzen wurde den anwesenden positiven u. negativen Gruppen, ihrer Anzahl, ihrem Verhältnis zueinander, ihrer Stärke u. Lagerung ein großer Einfluß auf die Bindungsart zugeschrieben. Zur Bestätigung dieser Anschauungen wurde die Bindung von verschiedenen E.-Körpern mit Nucleinsäuren, Nucleotiden u. Nuclein untersucht. Im einzelnen wurden untersucht Systeme mit Casein (+ Nucleinsäure = NS., Guanylsäure, Adenylsäure u. Adenosin), mit Globulin (+ Nuclein u. Hefenucleinsäure = HNS.), mit Gelatine (Nuclein, NS., Adenylsäure, Guanylsäure) u. mit Ovalbumin (+ Nuclein, HNS., Thymusnucleinsäure = ThNS., Guanyl- u. Xanthylsäure). Die

Ovalbumin Globulin Gelatine Casein	}	Adenylat Guanylat Xanthylat Cytosinat	Verbb. können nach ihren Bindungen in folgende Kategorien eingeteilt werden: 1. Mononucleoproteide. Bei $\text{pH} = 3$ wurden nebenstehende Verbb. nachgewiesen. Diese Verbb. werden als Mononucleoproteide bezeichnet, obwohl die Annahme von Proteinmononucleotiden nicht ausgeschlossen
---	---	--	---

ist. Im ersteren Falle stammt die  $\text{NH}_2$ -Gruppe vom E., wobei das Mononucleotid als Anion fungiert, während im zweiten Falle die im Protein bindende Gruppe die  $\text{COO}$ -Gruppe wäre. Es können auch zwischen den zwei Komponenten auch Doppelsalzverbb. entstehen. Die Bindung ist bei  $\text{pH} = 3$  durch Verd., durch Lösungsm.-Zusatz nicht lösbar. Dagegen bewirken Salzzusatz u.  $\text{pH}$ -Änderung in alkal. Richtung Entbindung. — 2. Nucleine. Außer den Nucleinen aus NS. u. Histonen oder Protaminen konnten solche Verbb. auch zwischen Ovalbumin, Gelatine, Globulin oder Casein u. HNS., sowie ThNS. nachgewiesen werden. Bei  $\text{pH} = 3$  werden Bindungen zwischen diesen Komponenten sowohl bei E.-Sol, wie -Gel beobachtet. Bei höherem  $\text{pH}$  läßt sich eine Abhängigkeit zwischen der Konst. des E. u. seiner Bindungsfähigkeit mit den Polynucleotiden feststellen, wobei die Bindung bei um so höherem  $\text{pH}$  erfolgen kann, je weniger  $\text{COOH}$ - u. je mehr  $\text{NH}_2$ -Gruppen das E. im Micell enthält. Weiter kann die Bindung bei  $\text{pH} >$  Isolektr. Punkt durch Salze, die die Ladung des E. vermindern, hervorgerufen werden. Es werden weiter die Möglichkeiten für die Bindungsformen bei  $\text{pH} = 7$  besprochen. — 3. Nucleoproteide (Nuclein + Eiweiß). Die Bindung erfolgt sowohl bei  $\text{pH} = 3$  wie 7 mit Ovalbumin u. Gelatine. Besondere Verss. zeigten, daß sowohl der NS.-Anteil, wie derjenige des bas. E. in Bindung tritt. Das Globulin bindet sich nur bei  $\text{pH} = 3,0$  u. 6,9, bei 7,3 erfolgt keine Bindung mehr. (Biochem. Z. 258. 389—400. 1933.) KLEV.

**Mavis Freeman, Beobachtungen über die spezifische Drehung von kristallisiertem Edestin.** Unterss. über den Einfluß von Denaturierung auf die spezif. Drehung an verschiedenen Eiweißkörpern wurden auch auf Pflanzeiweiß ausgedehnt. Während bei der Darst. von kristallisiertem Ovalbumin nach verschiedenen Methoden nur geringe Abweichungen in der opt. Aktivität beobachtet wurden, weichen die Drehungen für kristallisiertes Edestin, je nach Art der Herst., um mehrere Grade voneinander ab. Bei schneller durchführbaren Methoden lag die spezif. Drehung bei  $-50$ — $53^\circ$ . Bei langsamem Arbeiten (Dialyse, Fällung mit A., langes Stehen mit W.) lagen die Werte bei  $-56$ — $58^\circ$ . In weiteren Verss. wurde der Einfluß von verd.  $\text{HCl}$  u.  $\text{NaOH}$  in verschiedenen Konz. u. Zeiten untersucht. In 1—2%ig. Lsgg. schwankten die Werte zwischen  $-75$  u.  $-109^\circ$ . Die Ursachen dieser Veränderungen werden diskutiert. Einzelheiten über die Darst. des kristallisierten Edestins aus Hansamen, sowie Tabellen mit den Ergebnissen der Verss. vgl. im Original. (Austral. J. exp. Biol. med. Sci. 12. 187 bis 192. 16/12. 1934. Melbourne, Hall Inst.) HEYNS.

**U. Lampert und P. Wels, Ergänzung zu der Arbeit „Die Entstehung eines reversibel oxydierbaren Körpers durch Bestrahlung von Eiweiß“.** Bei der Bestrahlung von Hühnereiweiß in wss. Lsgg. bei Sauerstoffmangel mit ultravioletttem Licht entsteht ein

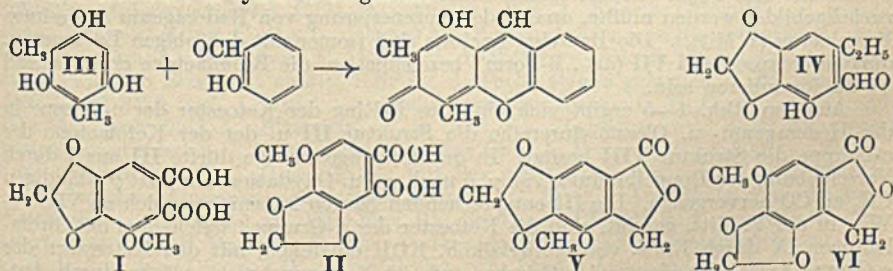


Stoff, der aus der Luft O<sub>2</sub> aufnimmt, oder bei Abwesenheit von Luft Methylenblau reduziert (vgl. hierzu C. 1933. II. 3308). Die Nitroprussidnatriumrk. ist nach der Bestrahlung positiv, was auf das Vorhandensein eines Sulfhydrylkörpers schließen läßt. Eine Abtrennung dieser Substanz gelang weder durch Ultrafiltration, noch beim Vers., die Lsg. mit kolloidalem Eisenhydroxyd vom Eiweiß zu befreien. Offenbar läßt sich dieser Sulfhydrylkörper nicht vom Eiweißmolekül trennen, denn es konnte gezeigt werden, daß die angewandten Methoden bei künstlichem Zusatz von Glutathion, Cystein,  $\alpha$ -Thiomilchsäure oder Thioglykolsäure leicht zum Ziele führen, u. eine gute Abtrennung vom Eiweiß ermöglichen. Der bei der Bestrahlung gebildete Sulfhydrylkörper hat wahrscheinlich ein sehr viel höheres Mol.-Gew. als Glutathion. (Naunyn-Schmiedebergs Arch. exp. Pathol. Pharmakol. 175. 554—57. 9/7. 1934. Greifswald, Pharmakolog. Inst. d. Univ.) HEYNS.

**Howard A. Jones**, *Lonchocarpsäure*, eine neue Verbindung aus einer *Lonchocarpus*art. Extraktion der Wurzel einer *Lonchocarpus*art aus Venezuela mit Aceton u. Fällen der eingedampften Lsg. mit CCl<sub>4</sub> ergab Krystalle von *Lonchocarpsäure*, C<sub>26</sub>H<sub>26</sub>O<sub>6</sub>, einer Monocarbonsäure mit einer Methoxygruppe, F. 201,5° (aus Aceton), gelegentlich auch 220—221° (wahrscheinlich Dimorphie), opt. inakt. in Chlf. Refraktionsindex der Krystalle:  $\alpha = 1,510$ ;  $\beta = 1,718$ ;  $\gamma$  bedeutend größer als 1,77. (J. Amer. chem. Soc. 56. 1247—48. 1934. Washington [D. C.], Bureau of Chem. and Soils.) BEHRLE.

**Mitizo Asano und Zisaku Ohta**, *Zur Kenntnis der Norcaperatsäure und Agaricinsäure*. Durch Erhitzen von Propan- $\alpha, \alpha, \beta$ -tricarbonsäureester (I) mit NaOC<sub>2</sub>H<sub>5</sub> u. n-Tetradecyljodid (130°, 8 Stdn.), Verseifung des Rk.-Prod. mit 10%ig. alkoh. KOH, Erhitzen der erhaltenen braunen M. auf 130—140°, Kochen des so gewonnenen Säureanhydrids mit alkoh. KOH u. Ansäuern erhält man  $\alpha$ -Methyl- $\alpha'$ -n-tetradecylbernsteinsäure, C<sub>19</sub>H<sub>36</sub>O<sub>4</sub>, Krystalle, F. 134—136°. Erhitzen ihres rohen Säureanhydrids mit Anilin liefert  $\alpha$ -Methyl- $\alpha'$ -n-tetradecylsuccinil, C<sub>25</sub>H<sub>39</sub>O<sub>2</sub>N (Formel III in C. 1933. II. 1371). — THOMAS u. VOGEL-SANG (Liebigs Ann. Chem. 357 [1907]. 145) gaben als therm. Zers.-Prod. C<sub>21</sub>H<sub>36</sub>O<sub>3</sub> der *Agaricinsäure* ( $\alpha$ -n-Hexadecylcitronensäure) das  $\alpha$ -Methyl- $\alpha'$ -n-hexadecylmaleinsäureanhydrid an. Vff. erhielten beim Erhitzen der *Agaricinsäure* über den F., Erhitzen des Spaltungsprod. mit HJ im Rohr u. Red. des erhaltenen Jodids mit Zn u. HCl  $\alpha$ -Methyl- $\alpha'$ -n-hexadecylbernsteinsäure, C<sub>21</sub>H<sub>40</sub>O<sub>4</sub>, F. 133,5—135°, die auch von I u. Cetyljodid ausgehend synthetisiert wurde.  $\alpha$ -Methyl- $\alpha'$ -n-hexadecylsuccinil, C<sub>27</sub>H<sub>43</sub>O<sub>2</sub>N, F. 67,5—69,5°. (Ber. dtsh. chem. Ges. 67. 1842—45. 7/11. 1934. Kanazawa, Japan, Med. Coll.) BEHR.

**Ernst Späth, Leopold Schmid und Heinz Sternberg**, *Konstitution und Synthese der Kotarnsäure und Synthese der 3,4-Methylendioxy-5-methoxyphthalsäure (Isokotarnsäure)*. Die Konst. des *Kotarnins* u. damit der *Kotarnsäure* wird einer Prüfung unterzogen, beruhend auf der Überlegung, daß o-Oxyaldehyde nach WEIDEL u. WENZEL (Mh. Chem. 21 [1900]. 62) leicht mit C-Methylphloroglucinen nach III unter Ringschluß reagieren. — *Dihydrokotarnon* (IV) kondensiert sich leicht mit C-Methylphloroglucin zu einer Verb., die die erwartete Zus. aufwies. Dieser Ringschluß ist nur bei o-Stellung der phenol. OH-Gruppe zum Aldehyd-Carbonyl des Dihydrokotarnons denkbar; damit ist die Konst. der *Kotarnsäure* (I) in Übereinstimmung mit FREUND (Ber. dtsh. chem. Ges. 36 [1903]. 1521) u. PERKIN (J. chem. Soc. London 95 [1909]. 1977) gestützt. — Über die Phthalide V u. VI wird die *Kotarnsäure* (I) u. ihr Isomeres, die *Isokotarnsäure* II synthet. hergestellt.



**Versuche.** Es wird eine brauchbare Modifikation der Umsetzung von *Kotarnin* mit CH<sub>3</sub>J ausgearbeitet u. aus dem so erhältlichen *Norkotarnon*, aus A., F. 88 bis 89°, durch katalyt. Hydrierung in CH<sub>3</sub>OH mit 20%ig. Pd-Tierkohle + H<sub>2</sub> *Dihydrokorkotarnon*, C<sub>10</sub>H<sub>10</sub>O<sub>4</sub> (IV) erhalten; aus Ä.-PAe., F. 50,5—51,5°. — *Methyl-*



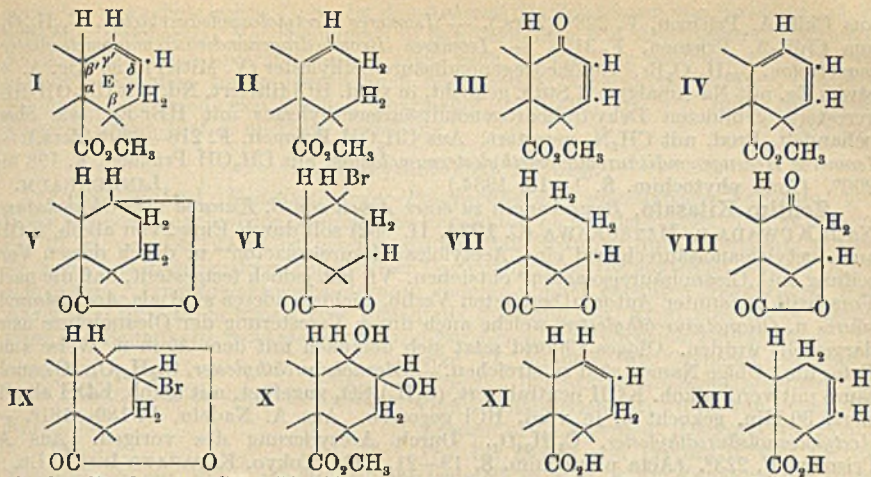
*phloroglucin*, aus Methylphloroglucincarbonsäure durch Hochvakuumdest. bei 220°; F. 213—215°. — Gibt mit IV in Eg. + konz. HCl beim Erhitzen *Verb.*  $C_{17}H_{14}O_8$ ; aus  $CH_2OH$ , F. 242° (Zers.). — *Myristicinsäure* gibt in Eg. + rauch. HCl + 40%ig. Form. aldehyddg. auf dem W.-Bade die beiden Phthalide V + VI: *Verb.*  $C_{10}H_8O_5$  (VI); aus Chlf.-Aceton, F. 179—181°. — *Verb.*  $C_{10}H_8O_5$  (V), aus Aceton, dann aus Aceton-Ä., u. zuletzt aus Ä. allein, F. 150—151°. — Lacton VI gibt in 5%ig. h. KOH + W. + 1%ig.  $KMnO_4$ -Lsg. die *3,4-Methylenedioxy-5-methoxyphthalsäure*, *Isokotarnsäure* (II); das *Anhydrid*  $C_{10}H_6O_8$ , aus Aceton + absol. Ä. hat nach Hochvakuumsublimation F. 196—197°. Als Nebenprod. entsteht bei der Oxydation von VI eine *Verb.* vom F. 255—257° (Zers.). — Lacton V gibt bei der Oxydation ebenso *Kotarnsäure* (I); das *Anhydrid*  $C_{10}H_6O_8$  hat nach Sublimation im Hochvakuum, aus Aceton + absol. Ä., F. 161—163° (Ber. dtsch. chem. Ges. 67. 2095—99. 5/12. 1934. Wien, Univ.) BUSCH.

Zenjiro Kitasato, *Über die Konstitution des Hederagenins und der Oleanolsäure*. VI. (V. vgl. C. 1934. I. 2765.) Bzgl. der Frage, ob die Ketonsäureester der b-, c- u. d-Gruppen eine Doppelbindung enthalten oder nicht, ist es Vf. gelungen, folgende Rkk. festzustellen: 1. Unterwirft man den *Ketohederageninmethylester* dem CLEMENSENSchen Red.-Verf., so wird das CO im E-Ring zu  $CH_2$  reduziert. — 2. Wird *Hederageninmethylester* (Teilformel I) in Eg. mit HCl gekocht, so geht er in ein Isomeres über, wahrscheinlich infolge Verschiebung der Doppelbindung (II). Denn dessen Diacetylderiv. wird durch  $CrO_3$ -Eg. zu einer Ketoverb. oxydiert, welche weder mit dem Keto-, noch mit dem  $\varphi$ -Ketodiacetylhederageninmethylester (diesen vgl. unten) ident. ist. Vf. bezeichnet das Isomere als *Epihederageninmethylester*. *Oleanolsäuremethylester* liefert mit HCl in Eg. ein *Anhydroderiv.* — 3. Läßt man auf *Ketodiacetylhederageninmethylester* bzw. *Ketoacetyloleanolsäuremethylester* HBr-Eg. einwirken u. verseift die Rk.-Prodd., so erhält man neue Isomere, welche als  $\varphi$ -*Ketohederagenin* bzw.  $\varphi$ -*Ketooleanolsäure* bezeichnet werden. Hier handelt es sich um eine cis-trans-Isomerisierung, weil sich Keto- u.  $\varphi$ -Ketohederageninmethylester in dasselbe Prod. umwandeln lassen (folgende Rk.). — 4. Erhitzt man Keto- oder  $\varphi$ -Ketohederageninmethylester (III) in A. mit Na-Amalgam, so wird das CO reduziert, u. es entsteht ein Prod., welches nach der unter 5 beschriebenen Rk. als *Dehydrohederageninmethylester* (IV) aufzufassen ist. Entweder wird das CO zu  $CH-OH$  reduziert u. dann  $H_2O$  abgespalten, oder III wird erst in das Enol umgewandelt u. dieses dann reduziert. Danach steht fest, daß obige Ester III ungesätt. Ketone sind. Analog wird  $\varphi$ -*Ketooleanolsäuremethylester* durch Na-Amalgam zum *Dehydrooleanolsäuremethylester* reduziert. Dagegen ist *Ketooleanolsäuremethylester* schwer reduzierbar u. liefert ein Gemisch von genanntem Dehydroester u. *Oleanolsäuremethylester*. Er ist folglich auch ein ungesätt. Keton, aber das CO wird zum Teil direkt zu  $CH_2$  reduziert. — 5. *Diacetylhederageninmethylester* (I) bzw. *Acetyloleanolsäuremethylester* werden durch HBr-Eg. unter Verseifung der Estergruppe in *Diacetylhederageninlacton* (V; als „A-Form“ bezeichnet) bzw. *Acetyloleanolsäurelacton* übergeführt. *Epidiacetylhederageninmethylester* (II) liefert mit HBr-Eg. dasselbe Lacton V, woraus sich die Lage der Doppelbindung in I u. II ergibt. Dagegen liefern *Dehydrodiacetylhederageninmethylester* (IV) u. *Dehydroacetyloleanolsäuremethylester* mit HBr-Eg. Bromlactone, welche durch Zn-Staub zu Br-freien Lactonen reduziert werden. Daraus folgt, daß die Dehydroester 2 Doppelbindungen enthalten, denn das Br kann nicht an derselben Doppelbindung stehen, welche mit dem  $CO_2H$  den Lactonring bildet, weil sonst bei der Zn-Staubred. das  $CO_2H$  zurückgebildet werden müßte, analog der Regenerierung von Hederagenin aus seinem Bromlacton (I. Mitt.). Die Br-freien Lactone sind isomer mit den obigen Lactonen u. dürften entsprechend VII (als „B-Form“ bezeichnet) u. die Bromlactone entsprechend VI zu formulieren sein.

Aus den Rkk. 1—5 ergibt sich, daß der E-Ring der Ketoester der c-Gruppe in der Hederagenin- u. Oleanolsäurereihe die Struktur III u. der der Ketolactone der a-Gruppe die Struktur VIII besitzt. In der Hederageninreihe dürfte III aus I durch Verschiebung der Doppelbindung von  $\gamma',\delta$  nach  $\gamma,\delta$  u. Oxydation des jetzt  $\gamma'$ -ständigen  $CH_2$  zu CO hervorgehen. Die III entsprechenden Säuren lactonisieren sich zu VIII. — Wie in der V. Mitt. gezeigt, sind die Ketoester der d-Gruppe, welche aus den Bromlactonen IX durch Einw. von methylalkoh. KOH entstehen, mit den Ketoestern der c-Gruppe (also III) ident. Als Zsichenstufe ist X anzunehmen, welche durch Autoxydation u.  $H_2O$ -Verlust in III übergeht. — Nach den bisherigen Ergebnissen nimmt Vf. für den E-Ring im Hederagenin Formel XI u. in der Oleanolsäure Formel XII an.

Versuche. (Mit Chuzaburo Sone.) Rk. 1: *Methylester*  $C_{31}H_{50}O_4$  oder  $C_{31}H_{52}O_4$ . Ketodiacetylhederageninmethylester (IV. Mitt.) in Eg. + HCl mit amalgamiertem Zn





gekocht, Prod. mit  $(\text{CH}_3)_2\text{SO}_4$ -Alkali verestert. Aus  $\text{CH}_3\text{OH}$  Nadeln, F. 250–255°. Mit w. konz.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  hellrosarot. — Rk. 2: *Epihederageninmethylester* (II),  $\text{C}_{31}\text{H}_{50}\text{O}_4$ . Diacetylhederageninmethylester (I. Mitt.) in Eg. mit konz.  $\text{HCl}$  5 Stdn. gekocht, mit W. gefällt, Nd. mit methylalkoh.  $\text{KOH}$  gekocht, in verd.  $\text{HCl}$  gegossen, Nd. mit Ä. extrahiert, wobei Hederageninlacton (I. Mitt.) ungel. blieb. Aus  $\text{CH}_3\text{OH}$  Blättchen, F. 225–227°. *Diacetylderiv.*,  $\text{C}_{35}\text{H}_{54}\text{O}_6$ , aus  $\text{CH}_3\text{OH}$  Blättchen, F. 185°. — *Ketoverb.*  $\text{C}_{35}\text{H}_{52}\text{O}_7$ . Voriges Diacetylderiv. in Eg. mit  $\text{CrO}_3$  über Nacht stehen gelassen, mit  $\text{CH}_3\text{OH}$  erwärmt, in W. gegossen, ausgeäthert, Prod. nachacetyliert. Aus  $\text{CH}_3\text{OH}$  Prismen, F. 240–242°. — Verb.  $\text{C}_{31}\text{H}_{48}\text{O}_2$  oder  $\text{C}_{30}\text{H}_{46}\text{O}_2$ . Aus Acetyloleanansäuremethylester (I. Mitt.) wie bei II. Aus  $\text{CH}_3\text{OH}$ , dann A. Prismen, F. ca. 240°. Mit w.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  rot. — Rk. 3: *φ-Ketohederagenin*,  $\text{C}_{30}\text{H}_{40}\text{O}_5$ . Ketodiacetylhederageninmethylester mit gesätt.  $\text{HBr}$ -Eg. 1 Woche stehen gelassen, in W. gegossen, Nd. mit verd. methylalkoh.  $\text{KOH}$  gekocht, in verd.  $\text{HCl}$  gegossen. Aus A.-Chlf. Prismen, F. > 300°. Mit w.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  braun. — *Methylester* (III),  $\text{C}_{31}\text{H}_{46}\text{O}_5$ . Aus der Mutterlauge des vorigen u. aus diesem mit  $\text{CH}_2\text{N}_2$ . Aus  $\text{CH}_3\text{OH}$  Prismen, F. 245°. *Diacetylderiv.*,  $\text{C}_{35}\text{H}_{52}\text{O}_7$ , aus  $\text{CH}_3\text{OH}$  Prismen, F. 226°. — *φ-Ketoacetyloleanansäuremethylester*,  $\text{C}_{33}\text{H}_{50}\text{O}_5$ . Aus Ketoacetyloleanansäuremethylester (IV. Mitt.) mit  $\text{HBr}$ -Eg. wie oben; durch Gießen in W. erhaltenen Nd. mit  $\text{CH}_3\text{OH}$  verrührt. Rückstand bildete aus Chlf.-A., dann A. Prismen, F. 310°. — *φ-Ketoacetyloleanansäure*,  $\text{C}_{32}\text{H}_{48}\text{O}_5$ . Aus der Mutterlauge des vorigen. Aus A. Prismen, F. 287°. — *φ-Ketooleanansäure*,  $\text{C}_{30}\text{H}_{40}\text{O}_4$ . Durch alkal. Verseifung der vorigen. Aus  $\text{CH}_3\text{OH}$  Prismen, F. 267–271° (Zers.). — Rk. 4: *Dehydrodiacetylhederageninmethylester*,  $\text{C}_{35}\text{H}_{52}\text{O}_6$ . Keto- oder *φ*-Ketodiacetylhederageninmethylester in 90°/ig. A. mit 5°/ig. Na-Amalgam gekocht, in verd.  $\text{HCl}$  filtriert, Nd. acetyliert. Aus  $\text{CH}_3\text{OH}$  Prismen, F. 198°. — *Dehydrohederageninmethylester* (IV),  $\text{C}_{31}\text{H}_{48}\text{O}_4$ . Aus vorigem mit methylalkoh.  $\text{KOH}$ . Aus  $\text{CH}_3\text{OH}$  Prismen, F. 219–220°. — *Dehydroacetyloleanansäuremethylester*,  $\text{C}_{33}\text{H}_{50}\text{O}_4$ . Analog. Aus A. Prismen, F. 225°. — *Acetyloleanansäuremethylester*,  $\text{C}_{33}\text{H}_{52}\text{O}_4$ . Ebenso aus Ketoacetyloleanansäuremethylester. Aus  $\text{CH}_3\text{OH}$ , dann A. Blättchen, F. 219° (vgl. I. Mitt.). — Rk. 5: *Diacetylhederageninlacton* (V). Die Ester mit gesätt.  $\text{HBr}$ -Eg. 1 Woche stehen gelassen, in W. gegossen. Aus A., F. 247° (vgl. I. Mitt.). — *Acetyloleanansäurelacton*,  $\text{C}_{32}\text{H}_{50}\text{O}_4$ . In Chlf. mit  $\text{HBr}$ -Eg. Aus Chlf.-A. Blättchen, F. > 340°. — *Hedragonlacton*,  $\text{C}_{22}\text{H}_{44}\text{O}_3$ . Aus Hedragonmethylester (I. Mitt.) wie vorst. Aus Chlf.-A. Prismen, F. > 300°. — *Bromderiv.* (im A-Ring),  $\text{C}_{29}\text{H}_{43}\text{O}_3\text{Br}$ . In Eg. mit Br. Aus Chlf.-A. Prismen, F. 282° (Zers.). — *Hedragenondisäuremonomethylestermonolacton*,  $\text{C}_{30}\text{H}_{46}\text{O}_5$ . Aus Hedragenondisäuremethylester (IV. Mitt.) mit  $\text{HBr}$ -Eg.; Rk.-Prod. mit  $\text{CH}_3\text{OH}$ - $\text{HCl}$  oder  $\text{CH}_2\text{N}_2$  verestert. Aus  $\text{CH}_3\text{OH}$  Prismen, F. 205°. — *Isomeres Bromdiacetylhederageninlacton* (VI),  $\text{C}_{31}\text{H}_{51}\text{O}_6\text{Br}$ . Aus Diacetyl-IV mit  $\text{HBr}$ -Eg. wie oben. Aus  $\text{CH}_3\text{OH}$ , dann A.-Chlf. Prismen, F. 236° (Zers.). — *Isomeres Diacetylhederageninlacton* (VII),  $\text{C}_{34}\text{H}_{52}\text{O}_6$ . Aus vorigem mit  $\text{Zn}$ -Staub in sd. Eg. Aus  $\text{CH}_3\text{OH}$  Prismen, F. 245°. — *Isomeres Hederageninlacton*,  $\text{C}_{30}\text{H}_{48}\text{O}_4$ . Voriges mit alkoh.  $\text{KOH}$  gekocht, in verd.  $\text{HCl}$  filtriert. Aus  $\text{CH}_3\text{OH}$  Prismen, F. 308–310°. — *Isomeres Bromacetyloleanansäurelacton*,  $\text{C}_{32}\text{H}_{49}\text{O}_4\text{Br}$ ,



aus Chlf.-A. Prismen, F. 228° (Zers.). — *Isomeres Acetyloleanolsäurelacton*, C<sub>32</sub>H<sub>50</sub>O<sub>4</sub>, aus Chlf.-A. Prismen, F. 315°. — *Isomeres Bromhydragenondisäuremonomethylestermonolacton*, C<sub>30</sub>H<sub>45</sub>O<sub>5</sub>Br. Ketohydragenondisäuremethylester (V. Mitt.) in 90% ig. A. + etwas Eg. mit Na-Amalgam 3 Stdn. gekocht, in verd. HCl filtriert, Nd. mit CH<sub>3</sub>OH-HCl verestert, gebildeten Dehydrohydragenondisäuremethylester mit HBr-Eg. wie oben behandelt, Prod. mit CH<sub>2</sub>N<sub>2</sub> verestert. Aus CH<sub>3</sub>OH Prismen, F. 218—220° (Zers.). — *Isomeres Hydragenondisäuremonomethylestermonolacton*, aus CH<sub>3</sub>OH Prismen, F. 198 bis 200°. (Acta phytochim. 8. 1—18. 1934.) LINDENBAUM.

**Zenjiro Kitasato**, *Bemerkungen zu einer Arbeit von S. Kuwada über Oleanolsäure*. Nach KUWADA u. MATSUKAWA (C. 1934. II. 952) soll durch Einw. von alkoh. KOH auf Acetyloleanolsäurechlorid ein „Acetyloleanolsäureisolacton“ u. durch dessen Verseifung ein „Oleanolsäureisolacton“ entstehen. Vf. hat jedoch festgestellt, daß die nach Vorschrift genannter Autoren bereiteten Verbb. nichts anderes sind als *Acetyloleanolsäure-* u. *Oleanolsäureäthylester*, welche auch durch Veresterung der Oleanolsäure usw. dargestellt wurden. Obiges Chlorid setzt sich demnach mit dem A. in n. Weise zum Ester um. Obige Namen sind zu streichen. — *Oleanolsäureäthylester*, C<sub>32</sub>H<sub>52</sub>O<sub>6</sub>. Oleanolsäure mit verd. alkoh. KOH neutralisiert, (C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> zugefügt, mit alkoh. KOH alkaliert, 30 Min. gekocht u. in verd. HCl gegossen. Aus A. Nadeln, F. 180—181°. — *Acetyloleanolsäureäthylester*, C<sub>34</sub>H<sub>54</sub>O<sub>4</sub>. Durch Acetylierung des vorigen. Aus A. Prismen, F. 223°. (Acta phytochim. 8. 19—21. 1934. Tokyo, KITASATO-Inst.) LB.

## E. Biologische Chemie. Physiologie. Medizin.

### E<sub>1</sub>. Allgemeine Biologie und Biochemie.

**E. S. Bauer**, *Allgemeine Theorie der lebenden Materie. Das Problem des „lebenden Eiweißes“*. Allgemeine theoret. Betrachtungen. (Arch. Sci. biol. [russ.: Archiv biologischeschik Nauk] Ser. A. 35. 1—36. 1934.) KLEVER.

**E. S. Bauer**, *Der Gegensatz der „äußeren“ und „inneren“ Arbeit in den lebenden Systemen*. (Vgl. auch vorst. Ref.) (Arch. Sci. biol. [russ.: Archiv biologischeschik Nauk] Ser. A. 35. 37—52. 1934.) KLEVER.

**G. S. Kalendarow**, *Ultrakurze Wellen in der Biologie und Medizin*. Zusammenfassende Übersicht. (Arch. Sci. biol. [russ.: Archiv biologischeschik Nauk] Ser. A. 35. 113—22. 1934.) KLEVER.

**J. Jány und C. Sellei**, *Über die Wirkung einiger giftiger Gase auf den Stoffwechsel der Zelle*. Alle untersuchten Stoffe: HCN, BrCN, Acrolein, Äthylarsindichlorid (unter dem Namen „Dick“ ein wichtiger Kampfstoff der Blaukreuzgruppe), Diphenylarsincyanid (Blaukreuzkampfstoff mit „Clark II“ bezeichnet) u. Dichlordiäthylsulfid (zur Gelbkreuzgruppe gehörend) üben starken Einfluß sowohl auf die Atmung, wie auf die Glykolyse aus. Die Wrkg. auf den Stoffwechsel der Zelle scheint in keinem Zusammenhang mit der äußeren physiol. Wrkg. zu stehen; so üben HCN u. BrCN ähnliche, die beiden Tränengase „Dick“ u. „Clark II“ entgegengesetzte Wrkkg. aus, Substitutionen u. hinzutretende Atomgruppen können die Wrkg. eines Radikals stark verändern: so wird die Wrkg. der CN-Gruppe, die bei HCN am stärksten hervortritt, durch Substitution des H-Atoms durch Br nur abgeschwächt, durch Kupplung an das organ. Arsenradikal im „Clark II“ bereits grundsätzlich verändert. Als allgemein gültige Regel konnte festgestellt werden, daß in Ggw. atmungshemmender Stoffe die acrobe Glykolyse stärker beschleunigt bzw. weniger stark vermindert wird als die anaerobe Glykolyse; es kann daraus gefolgert werden, daß die PASTEURSche Rk. durch keinen dieser Stoffe aufgehoben wird u. überall zur Geltung kommt. (Biochem. Z. 275. 234—41. 5/1. 1935. Budapest, Lab. d. III. medicin. Klinik d. Kgl. ungar. PÁZMÁNY PÉTER Univ.) KOBEL.

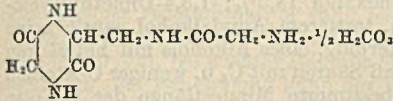
**E. G. Schenck**, *Untersuchungen über die Beeinflussungen des Baues der Gewebe-eiweißstoffe durch krankhafte Vorgänge im Organismus (Tumor und Kachexie; Bestrahlung mit Röntgenstrahlen)*. In der Fortsetzung von Arbeiten über die Zus. von Gewebeeiweißkörpern an Aminosäuren (vgl. C. 1934. I. 1829. 3616) wurde festgestellt, daß wuchernde Tumorgewebe auf die Zus. der Eiweißkörper von Organen von Einfluß sein können. Mit Ausnahme der Niere liegen die Veränderungen z. B. bei den Hexonbasen darin, daß eine größere Angleichung in der Verteilung erfolgt. Weitere Unterss. u. größeres Material ist erforderlich. Röntgenstrahlen bewirken bei den Gewebeproteinen eine Zertrümmerung der hochmolekularen komplexen Gebilde, wobei niedriger komplexe Eiweißstoffe auftreten; der Vorgang ist reversibel. Jenseitsarkom bei Ratten reagiert auf Bestrahlung ganz andersartig als die sonstigen Gewebe; der erwähnte Abbau setzt nicht ein. Bei



gesunden u. kachektischen Tieren ist das Ausmaß der Zerstörung von Geweben bei Bestrahlung gleichartig. Verschiebungen in der Verteilung von Aminosäuren, die bereits bei Kachexie allein auftraten, waren auch nach Bestrahlung noch erkennbar u. umgekehrt; außerdem treten jedoch auch noch andere Veränderungen auf. (Naunyn-Schmiedebergs Arch. exp. Pathol. Pharmacol. 175. 401—05. 9/7. 1934. Heidelberg, Kaiser-Wilhelm-Inst. f. medizin. Forschung.) HEYNS.

### E<sub>2</sub>. Enzymologie. Gärung.

**Jujiro Matsui**, *Konstitution der Polypeptide und proteolytische Fermente*. Einfache Aminosäureanhydride werden von Fermenten nicht angegriffen. Durch Unters. des Vf. u. von ISHIYAMA ist gezeigt worden, daß Spaltung durch Fermente möglich ist, wenn eine Seitenkette mit einer freien Carboxylgruppe vorhanden ist, wie bei *Glycylmalonsäure*-, *Asparagylasparaginsäure*- u. anderen ähnlich gebauten *Anhydriden*. Nach ABDERHALDEN u. SCHWAB tritt gleichfalls Spaltung ein, wenn eine dritte Aminosäure als Seitenkette vorhanden ist, wie bei *Leucyl-[glycylleucinanhydrid]* u. ä. Das vom Vf. nunmehr als Carbonat dargestellte *Glycyl - [glycyldiaminopropionsäureanhydrid]* (Formel nebenstehend) wurde von Pepsin oder Erepsin nicht abgebaut. Dagegen trat Hydrolyse bei Zusatz von Trypsin u. von Trypsin-



Enterokinase ein, wobei allerdings nicht feststellbar war, ob die Zunahme des titrierfähigen Carboxyls durch Ringsprengung oder durch Abspaltung der Glycylgruppe der Seitenkette verursacht wurde. Zwischen chem. Konst. u. fermentativer Spaltbarkeit ist folgender Zusammenhang erkenntlich: Monoglycyldiaminopropionsäure wird nur von Erepsin gespalten,  $\alpha,\beta$ -Diglycyldiaminopropionsäure wird von Erepsin u. Trypsin zugleich abgebaut, während das Anhydrid des letzteren Tripeptides nur durch Trypsin hydrolysiert werden kann.

**Versuche.**  $\alpha,\beta$ -Dichloracetyldiaminopropionsäure,  $\text{C}_9\text{H}_{14}\text{O}_4\text{N}_2\text{Cl}_2$ , aus  $\alpha,\beta$ -Dichloracetyldiaminopropionsäurehydrobromid u. Chloracetylchlorid in alkal. Lsg. u. Verestern der freien Säure (F. 127°) in bekannter Weise mit A. u. HCl, F. 88—89°. *Glycyl-[glycyldiaminopropionsäureanhydrid]-carbonat*,  $\text{C}_7\text{H}_{12}\text{N}_4\text{O}_3$ , aus dem vorigen in A. gesätt. bei 0° mit  $\text{NH}_3$  nach 8-tägigem Stehen, Verdampfen des Lösungsm. u. Befreien von Halogen nach der Silbersulfat-Barytmethode. Das klare Filtrat wurde mit  $\text{CO}_2$  gesätt. u. die Substanz mit A. gefällt. Amorphe, hygroskop. Substanz, F. 144 bis 145°, Pikrinsäurerk. positiv. Die Fermentlsgg. wurden nach bekannten Methoden erhalten, u. in üblicher Weise mit Phosphatpuffer angesetzt. Die Verfolgung der Spaltung geschah mit Hilfe der Titration nach WILLSTÄTTER-WALDSCHMIDT-LEITZ. Während das Anhydrid beim Erepsin keinen Zuwachs an COOH-Gruppen zeigte, war das Substrat mit Trypsin nach 24 Stdn. zu 6,7%, u. mit Trypsin + Kinase zu 10,4% hydrolysiert. (J. Biochemistry 20. 141—46. Juli 1934. Chiba, Med.-chem. Inst. der Med. Akademie.) HEYNS.

**Fritz Lieben** und **Herta Lieber**, *Über die Abspaltung von Arginin aus dem Eiweißverband durch Fermente*. Vf. studieren die fermentative Abspaltung von Arginin aus Proteinen. Arginin wurde bestimmt als Flavianat oder nach der Arginasemethode, bei der der entstehende Harnstoff durch Urease als Ammoniak oder als Dixanthylharnstoff bestimmt wird. Ferner wurde eine colorimetr. Methode (LANG, C. 1932. II. 902) herangezogen. Das in Verdauungsgemischen von Proteinen enthaltene, teils freie, teils gebundene Arginin wurde durch Fällung mit Sulfosalicylsäure in eine hochmolekulare ausfällbare u. eine nicht fällbare Fraktion der niederen Peptide, die auch das freie Arginin enthält, getrennt. In letzterer wurde nach Hydrolyse mit 20%ig. HCl Arginin bestimmt. Bei Verwendung von Pepsin wurden in der niederen Peptidfraktion bei Casein bis 57%, bei Gelatine bis 79% des Gesamtarginins gefunden. Mit Trypsin wurden entsprechend bei Casein 32—55%, bei Gelatine 70—80% gefunden. Bei längerer Dauer der Verdauung im alkal. Milieu wurden geringe Werte gefunden. Mit Papainblausäure wurden beim Casein 74%, bei Gelatine 72%, bei Serumalbumin 74% des Gesamtarginins gefunden, an freiem Arginin (ohne Hydrolyse) beim Casein bis 38%, bei Gelatine bis 48% u. beim Serumalbumin bis 52%. (Biochem. Z. 275. 38—48. 1934.) BREDERECK.

**Léon Velluz**, *Einige Tatsachen über die Synthese von Estern durch die Lipase des Ricinus*. (Vgl. C. 1928. II. 1445.) Zu Verss. über die synthet. Wrkg. der Ricinuslipase wurde dieses Enzym nach dem Verf. von ARMSTRONG u. GOSNEY (Proc. Roy.



Soc., London. Ser. B. 88 [1915]. 176) in Form eines Pulvers hergestellt. Zu den Verss. ließ man 10—20% dieses Enzympräparates auf ein Gemisch gleichmolekularer Mengen von Fettsäure u. A. bei 37° unter Rühren (in manchen Fällen auch nur unter Stehenlassen bei Zimmertemp.) einwirken. Der Verlauf der Esterbildg. wurde titrimetr. verfolgt. Bei Verwendung von primären homologen Alkoholen konnte keine Struktur-spezifität der Lipase beobachtet werden. Das Ausmaß der Esterbildg. erhöht sich regelmäßig mit dem Molekulargewicht des Alkohols, wie folgende Zahlen für die Ester der Ölsäure zeigen: Methyl ester 23,7%; Äthyl ester 47,3%; n-Propyl ester 71,4%; n-Butyl ester 84,9%; n-Amylester 84,7%; Isoamylester 85,6%; n-Heptyl ester 85,2%. — Benzyl ester 53%; Phenyläthyl ester 82%; Phenylpropyl ester 83%. Auffallend ist, daß die Ausbeuten bei den ersten 3 Estern annähernd ganze Vielfache von 23,7 darstellen. Bei sekundären Alkoholen haben im Gleichgewicht die Ausbeuten für die Ölsäureester folgende Werte: Isopropyl ester 32,5%; Isobutyl ester 28,2%; Ester des sek. Octylalkohol 11,4%; Cyclohexanol 63%. Für die Homologen des Cyclohexanols wurden folgende Ausbeuten an Ölsäureester gefunden: 1,3-Methylcyclohexanol 33%; 1,4-Methylcyclohexanol 24,5%; 1,2-Methylcyclohexanol 13,5%; 1,3,4-Dimethylcyclohexanol 3,3%. — Mit tertiärem Butylalkohol u. tertiärem Amylalkohol wurde keine Synthese beobachtet. — Untersucht man die Esterbildg. eines Alkohols mit Fettsäuren von verschiedenen langer C-Kette, so findet man, daß Säuren mit C<sub>6</sub> u. weniger C-Atomen nicht verestert werden. Daß tatsächlich eine bestimmte Mindestlänge der C-Kette u. nicht etwa ein bestimmtes Mol.-Gew. für die Synthese erforderlich sind, ergibt sich daraus, daß nicht nur Capronsäure u.  $\alpha$ -Äthylbuttersäure (beide Mol.-Gew. 116), sondern auch  $\alpha$ -Äthylcapronsäure (Mol.-Gew. 144),  $\alpha$ -Phenylcapronsäure (Mol.-Gew. 192) u.  $\alpha$ -Phenylbuttersäure (Mol.-Gew. 164) mit Ricinuslipase u. Butylalkohol keine Synthese zeigen. Die Ausbeuten an Ester des Butylalkohols betragen: bei Palmitinsäure 85,6%, bei Nonylsäure 84,7%, bei Caprylsäure 85,2%, bei Heptylsäure 36,3%. Die Synthese erfolgt auch in Benzollsg., was am Beispiel des Palmitinsäureesters (Ausbeute 65%) gezeigt wird. (Bull. Soc. Chim. biol. 16. 909—16. Juni 1934. Val de Grâce.) HESSE.

R. Geoffroy und G. Labour, *Wirkung der proteolytischen Enzyme auf die Proteine der Weizenmehle*. Die Wrkg. der proteolyt. Enzyme während der Teiggärung ist sehr geringfügig. Dabei wirken die Proteasen der Hefe wesentlich kräftiger als die des Mehles. Setzt man andere proteolyt. Fermente (Papain, Trypsin, Pepsin) zu, findet man besonders mit Papain u. Trypsin eine deutliche Einw. auf die Mehlpoteine (gemessen an der Zunahme von l. Proteinen u. Aminosäuren). Malzmehl bewirkt nur eine geringfügige analyt. nachweisbare Änderung; jedoch ist ein deutliches Weicherwerden der Teige festzustellen. (Bull. Soc. Chim. biol. 16. 1625—30. Dez. 1934.) HESSE.

R. H. Ramachandra und V. Subrahmanyam, *Einfluß des Belüftens auf die diastatische Wirksamkeit von Gerste während des Weichens*. Das Weichen von Gerste u. die dabei zu beobachtende Änderung der diastat. Wrkg. wurden untersucht in Ggw. sowie in Abwesenheit von Luft, sowie in strömendem W. In allen Fällen fand man am ersten Tag eine Abnahme der diastat. Wrkg., die am stärksten bei Ausschluß von Luft, kaum merklich bei Durchsaugen von Luft war. An den folgenden 3 Tagen zeigten alle Proben Zunahme der diastat. Wrkg., auch die ohne Luft; damit ist gezeigt, daß die Ggw. von Luft für das Auftreten der diastat. Wrkg. nicht unbedingt erforderlich ist. Vff. glauben, daß die Entw. der diastat. Wrkg. vom Keimvorgang unabhängig ist. [Es fehlen jedoch Angaben, wie weit die Entw. des Keimlings während der viertägigen Weiche vorgeschritten ist.] Die Verss. zeigen, daß durch Belüften während der viertägigen Weiche die Menge der extrahierbaren Amylase gegenüber der nicht belüfteten Probe gesteigert ist. (Proc. Indian Acad. Sci. 1. Sect. B. 1—9. Juli 1934. Bangalore, Indian Inst. of Science.) HESSE.

M. Sreenivasaya, H. B. Sreerangachar und N. Keshava Iyengar, *Dilatometrische Studien an der enzymatischen Hydrolyse von Polysacchariden*. Teil I. *Hydrolyse von Inulin*. Im Anschluß an die früheren Beobachtungen über die Änderung des Vol. bei enzymat. Hydrolysen (vgl. C. 1934. II. 955) wird die Spaltung von Inulin durch Inulase aus Penicillium bei 30° u. p<sub>H</sub> = 3,8 dilatometr., sowie durch Best. der gebildeten Fructose untersucht. Bezogen auf die gleiche Konz. des Substrates ist die Verringerung des Vol. bei Inulinspaltung größer als bei Stärkespaltung. Je Millimol freigesetzter Fructose beträgt die dilatometr. Depression 7,9 cmm, u. zwar unabhängig von der Konz. an Inulin. (Proc. Indian Acad. Sci. 1. Sect. B. 43—47. Juli 1934. Bangalore, Indian Inst. of Science.) HESSE.



**Ryoyu Hotta**, *Über die Spezifität der Phosphatase*. An einer größeren Anzahl von Phosphorsäureestern wird gezeigt, daß die Spezifität der Phosphatase nicht nur durch die Bindungsweise der Phosphorsäure, sondern auch die chem. Natur der Alkoholreste bedingt ist. Untersucht wurden: *Propylphosphorsäure, Isopropylphosphorsäure, α-Glycerophosphorsäure, β-Glycerophosphorsäure, α,β-Dichlorpropylphosphorsäure, α,α'-Dichlorpropylphosphorsäure, sek.-Butylphosphorsäure, Cyclohexanolphosphorsäure, 1,2-Methylcyclohexanolphosphorsäure, 1,3-Methylcyclohexanolphosphorsäure, Borneolphosphorsäure, Mentholphosphorsäure*, ferner *α-Methylpropylphosphorsäurephenylester, Cyclohexanolphosphorsäurephenylester, Bis-sek.-Butylphosphorsäure, Bis-Cyclohexanolphosphorsäure, prim. n.-Butylphosphorsäurephenylester, Äthylphosphorsäurephenylester*. Die zahlreichen Einzelheiten siehe im Original. (J. Biochemistry **20**. 343—60. Sept. 1934. Chiba, Mediz. Akad.) **HESE.**

**Aaron Bodansky und Henry L. Jaffe**, *Phosphatasestudien. V. Serumphosphatase als Kriterium für Schwere, sowie Ausmaß der Heilung von Rachitis*. (Vgl. C. 1934. II. 259. 2402.) Das Ca des Serums kann nicht als Kriterium für Rachitis verwendet werden. — Der Geh. des Serums an anorgan. P ist bei unbehandelter Rachitis niedrig u. steigt mit wirksamer Behandlung an; er stellt jedoch ebenfalls kein brauchbares Kriterium dar. — Dagegen kann Serumphosphatase als Kriterium gelten; bei n. Kindern sind 5—15 Einheiten je 100 ccm, bei leichter Rachitis 20—30, bei schweren Fällen 60 u. mehr Einheiten vorhanden. Bei Behandlung kann der Erfolg am Phosphatasegeh. des Serums erkannt werden. Auch kann man die Wrkg. antirachit. Mittel am Geh. an Serumphosphatase prüfen. (Amer. J. Diseases Children **48**. 1268—78. Dez. 1934. New York, Hosp. for Joint Diseases.) **HESE.**

**Paul Fleury und Charles Campora**, *Untersuchungen über die Laccase. VI. Ihre Reinigung mit Hilfe von Salzen (Natriumcarbonat; Ammoniumsulfat)*. (V. vgl. C. 1926. I. 414.) Zusatz von 1 Teil n. Sodalg. zu 1 Teil Saft des Lackbaumes bewirkt eine Ausfällung, durch welche erhebliche Mengen von inakt. organ. Substanz, sowie unter den anorgan. Bestandteilen etwa 85% des vorhandenen Mn entfernt werden, wobei die oxydat. Wrkg. der Lsg. nur geringfügig geändert wird. Setzt man zu einer so gereinigten Lsg. die 10-fache Menge einer gesätt. Lsg. von  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ , so werden ungefähr 60% des Fermentes ausgefällt. — Als Einheit der Laccasewrkg. gilt diejenige Menge, welche in 10 Min. ( $\text{pH} = 6,7; 30^\circ$ ) aus 10 ccm 1%ig. Lsg. von Guajacol 1 mg Tetragnajachinon zu bilden vermag. Als Maß der enzymat. Konz. der Laccase dient die Anzahl Einheiten in 100 ccm Lsg.; die enzymat. Aktivität wird in Einheiten pro g Trockensubstanz gemessen. (Bull. Soc. Chim. biol. **16**. 1589—1602. Dez. 1934.) **HESE.**

**Paul Fleury und Charles Campora**, *Untersuchungen über Laccase. VII. Ihre Reinigung durch Dialyse und durch Adsorption und Elution*. (VI. vgl. vorst. Ref.) Aus Lsgg. der Laccase, die durch Behandlung mit Soda u. anschließende Dialyse gereinigt sind, kann das Enzym an Aluminiumhydroxyd B oder C bei saurer Rk. ( $\text{pH} = 4,4—4,9$ ) adsorbiert werden; Elution gelingt mit Puffer von  $\text{pH} = 9,5$ . Durch diese Maßnahmen wird die Aktivität sehr gesteigert u. gleichzeitig der schon durch die Behandlung mit Soda verringerte Geh. an Mn noch weiter verringert. (Bull. Soc. Chim. biol. **16**. 1603—07. Dez. 1934.) **HESE.**

**Paul Fleury und Charles Campora**, *Untersuchungen über Laccase. VIII. Ihre Reinigung durch Ultrafiltration*. (VII. vgl. vorst. Ref.) Durch Ultrafiltration (bei etwa  $\text{pH} = 4,8$ ) wird eine erhebliche Reinigung der Laccase erzielt. Dabei bleibt das Enzym bei dem nicht-ultrafiltrierbaren Rest, während die Verunreinigungen (u. a. größere Mengen Fe u. Mn) die Membranen passieren. (Bull. Soc. Chim. biol. **16**. 1608 bis 1616. Dez. 1934.) **HESE.**

**Paul Fleury und Charles Campora**, *Untersuchungen über Laccase. IX. Reinigungsversuche mit gemischten Methoden. Allgemeine Schlußfolgerungen*. (VIII. vgl. vorst. Ref.) Bei Vereinigung der in den vorangehenden Arbeiten beschriebenen Arbeitsweisen erhält man die besten Ergebnisse, wenn man eine Lsg. des mit  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$  aus einem mit Soda vorbehandelten Saft erhaltenen Nd. der Ultrafiltration unterwirft. Man kann so aus einem Saft mit 305 Einheiten pro g Trockensubstanz, 10,7% Asche u. 2,1% Mn ein gereinigtes Prod. erhalten, das 10 260 Einheiten pro g bei 1,2% Asche u. 0,066% Mn enthält. (Bull. Soc. Chim. biol. **16**. 1617—24. Dez. 1934. Paris, Faculté de Pharmacie.) **HESE.**

**M. Andritcheva**, *Beitrag zur Biochemie des Zinkes. II. Die Wirkung von Zinksalzen auf die Hydrolyse von Triacetin durch Pankreastipase*. (Vgl. C. 1931. I. 3250.) Zinksalze  $[\text{ZnSO}_4; \text{Zn}(\text{NO}_3)_2]$  wirken auf die Hydrolyse von Triacetin durch Pankreas-



lipase hindernd. Durch  $\frac{1}{5}$ -n. Lsgg. wird die Wrkg. sofort vollkommen unterbunden. Bei Lsgg. geringerer Konz. findet man verschiedenartige Wrkgg.:  $\frac{1}{10}$ -n.  $\text{ZnSO}_4$  hemmt nach 3 Stdn. vollkommen, während eine gleichstarke Lsg. von  $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$  die Wrkg. nur verlangsamt. Durch Ca-Salze, die für sich fördernd wirken, kann die schädigende Wrkg. der Zn-Salze nicht aufgehoben werden. — Die Wrkg. der Lipase verläuft auch in Ggw. von Ca- bzw. Zn-Salzen nach dem Gesetz der monomolekularen Rk. Lipase ist gegen Zn-Salze weniger empfindlich als Pepsin u. Trypsin. (Bull. Soc. Chim. biol. 16. 1730 bis 1755. Dez. 1934.) HESSE.

**M. Andreitcheva**, *Beitrag zur Biochemie des Zinkes. III. Einfluß von Zinksalzen auf die Wirkung der Speicheldiastase.* (II. vgl. vorst. Ref.) Die Wrkg. der Zn-Salze auf Speicheldiastase hängt von der Konz. des Salzes u. vom  $\text{pH}$  ab. Konz. Lsgg. ( $\frac{1}{10}$ -n.;  $\frac{1}{20}$ -n.), welche die Wrkg. der Diastase bei  $\text{pH} = 4,8-7,2$  hemmen, machen hiervon eine Ausnahme. In der Nähe des Neutralpunktes ( $\text{pH} = 7,2-6,8$ ) wirken Zn-Salze selbst in sehr kleinen Konz. hemmend. Bei saurer Rk. zeigen kleine Konz. der Zn-Salze sogar eine günstige Wrkg. Verringert man die  $[\text{H}^+]$ , so nimmt die schädigende Wrkg. zu; so bewirkt eine  $\frac{1}{10\,000}$ -n. Lsg. bei  $\text{pH} = 7,2$  bereits eine sehr starke Schädigung. (Bull. Soc. Chim. biol. 16. 1756-60. Dez. 1934. Sofia, Univ.) HESSE.

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

**Arao Itano**, *Untersuchungen über den Einfluß des Luft-Erdestromkreises auf biologische Vorgänge. I. Einfluß auf Azotobakter chroococcum.* Das Wachstum von *Azotobakter chroococcum* ist im geschlossenen Stromkreis (Erde-Luft) intensiver als in den Kontrollen, auch die N-Bindung ist intensiver. Der Einfluß der Erdung allein ist ähnlicher Art, jedoch schwächer. Die Antenne allein zeigte keinen merklichen Einfluß. (Bull. agric. chem. Soc. Japan 9. 31. 1933. [Orig.: engl.]) LINSER.

**Arao Itano**, *Untersuchungen über den Einfluß des Luft-Erdestromkreises auf biologische Vorgänge. II. Der Mechanismus der Einwirkung auf Azotobakter chroococcum in Hinblick auf dessen Potential.* (Vgl. vorst. Ref.) Der Luft-Erdekreis verändert das Potential von *Azotobakter chroococcum*. (Bull. agric. chem. Soc. Japan 9. 132-36. 1933. [Orig.: engl.]) LINSER.

**Arao Itano**, *Untersuchungen über den Einfluß des Luft-Erdestromkreises auf biologische Vorgänge. III. Mechanismus der Einwirkung auf die Elektrophorese von Azotobakter chroococcum.* (II. vgl. vorst. Ref.) *Azotobakter chroococcum* trägt negative Ladung u. wandert im elektr. Feld zur Anode. Calciumsalze vermindern die Wanderungsgeschwindigkeit. Im geschlossenen Stromkreis vermindert sich die Wanderungsgeschwindigkeit mit u. ohne  $\text{CaCO}_3$ . (Ber. Ohara-Inst. landwirtsch. Forschg. 6. 255 bis 257. 1934. [Orig.: engl.]) LINSER.

**G. D. Belonowski**, *Über Immunitätsquellen.* Daß die Immunisierung nicht der Zelle, sondern den Micellen zuzuschreiben ist, beweist Vf. dadurch, daß er eine zellose aber lebende Fl. wie rohe Milch (Vers. mit gekochter Milch waren erfolglos) gegen Labferment „immunisiert“ hat. Es wird weiter erwogen, ob das Immunitätsvermögen kein vitalist., sondern ein physikal.-chem. u. kolloidchem. Phänomen darstellt. Zu diesem Zweck wurden verschiedene Farbstofflsgg. in der Verdünnung 1:200, 1:500, 1:1000, 1:10 000 bis 1:1 000 000 von Gantianaviolett, Neutralrot, Malachitgrün, Carmin, Trypanblau u. Tripoflavin in einer Menge von 5 ccm mit 0,1 g carbo lignis geschüttelt. Nach dem Absetzen der Kohle (ca. 3 Stdn.) wurden die Farbstofflsgg., die nicht ganz entfärbt waren, mit den entsprechenden Standardlsgg. verglichen u. die Entfärbung in % ausgedrückt. Danach wurden dieselben von der abgesetzten Kohle abdekantiert u. durch frische, aber konzentriertere Farbstofflsgg. ersetzt. Es konnte dabei eine Steigerung der Adsorptionskraft der Kohle beobachtet werden, die auf die vorherige Sensibilisierung der Kohle durch verdünntere Farbstofflsgg. zurückzuführen ist. Diese Erscheinung wird als „Immunisierung“ in rein physikal.-chem. Sinne betrachtet, wobei die Kohle als „immunisierter“ Körper u. die Farbstoffe als „Toxine“ dargestellt sind. (Bull. Acad. Sci. U. R. S. S. [russ.: Iswestija Akademii Nauk S. S. S. R.] [7] 1934. 291-300.) KOROTKYJ.

### E<sub>5</sub>. Tierchemie und -physiologie

**Karl Meyer und John W. Palmer**, *Das Polysaccharid des Glaskörpers.* Vff. erhalten durch milde Hydrolyse der Glaskörper des Rindes eine *Polysaccharidsäure* von hohem Mol.-Gew. Sie hat das scheinbare Äquivalentgewicht ca. 450. Als Komponenten sind eine *Uronsäure*, ein *Aminozucker* u. möglicherweise eine *Pentose* erkannt



worden. Die Dissoziationskonstante bei 32° wurde zu  $4,58 \cdot 10^{-5}$  bestimmt. Eine Untersuchung über die Beziehungen der erhaltenen „Hyaluronsäure“ zum Problem des Glaucoms ist geplant. (J. biol. Chemistry 107. 629—34. Dez. 1934.) BREDERECK.

**Herbert Mieller**, *Über die Eigenschaften der Fette wirbelloser Tiere*. Analyse der Fette (Ä-Extrakte) aus der Klasse der Würmer, Krebse, Insekten u. Weichtiere. Die Fette zeigen verschiedene Farbe, meist strengen u. unangenehmen Geruch. — **W ü r m e r**: *Schlammröhrenwurm (Tubifex tubifex)*, rotbraun, F. 3—8°,  $n_D^{25} = 1,4845$ , SZ. 78,8, VZ. 204,7, JZ. (des nicht entsäuerten Ä-Extraktes) 85,9, Unverseifbares (I) 10,48%. *Tauregenwurm (Lumbricus terrestris)*, hellbraun, scharfer Geruch; F. 27—45°,  $n_D^{40} = 1,4986$ , SZ. 32,3, VZ. 114,8, JZ. 70,8, I 36,68%. — *Laubregenwurm (Lumbricus rubellus)*, braun, scharfer Geruch; F. 23—37°,  $n_D^{40} = 1,4893$ , SZ. 41,6, VZ. 149,3, JZ. 76,4, I 21,30. *Blutegel (Hirudo medicinalis)*, tiefrot, süßlicher Geruch, fl.; F. 21 bis 32°;  $n_D^{25} = 1,4855$ , SZ. 19,0, VZ. 156,5, JZ. 127,6, I 18,21. — **K r e b s t i e r f e t t e**: *Wasserfloh (Daphnia magna)*, gelblichgrün, würziger Geruch, fl.; F. 18—26°,  $n_D^{25} = 1,4762$ , SZ. 86,3, VZ. 173,8, JZ. 111,2, I 13,5%. *Glaskrebs (Leptodora kindtii)*, gelb, strenger Geruch, salbenartig; F. 24—29°,  $n_D^{25} = 1,4892$ , SZ. 86,9, VZ. 185,5, JZ. 124,4, I 16,67%. *Flohkrebs (Carinogammarus Roes.)*, tiefgelbe Fl.; F. 13—19°,  $n_D^{25} = 1,4871$ , SZ. 75,8, FZ. 203,7, JZ. 83,5, I 11,49%. *Edelkrebs (Potamobius fluviatilis)*, orange, fl.; F. 17—22°,  $n_D^{25} = 1,4863$ , SZ. 16,8, VZ. 217,7, JZ. 97,8, I 12,25%. *Amerikan. Flußkrebs (Cambarus affinis)*, orange, streng riechendes Öl; F. 9—16°,  $n_D^{25} = 1,4849$ , SZ. 21,0, VZ. 204,3, JZ. 98,3, I 14,03%. *Chines. Wollhandkrabbe (Eriocheir sin.)*, oranges Öl; F. 19—21°,  $n_D^{25} = 1,4774$ , SZ. 9,3, VZ. 212,0, JZ. 106,3, I 5,92%. *Nordseegarnele (Crangon crangon)*, orange, streng riechend; F. 24—37°,  $n_D^{25} = 1,4981$ , SZ. 34,9, VZ. 179,9, JZ. 106,4, I 13,64%. *Ostseegarnele (Leander adspersus)*, dickfl., orange; F. 24—36°,  $n_D^{25} = 1,4917$ , SZ. 31,6, VZ. 177,5, JZ. 108,1, I 15,15%. — **I n s e k t e n**: *Libellenlarve (Libellula quadrimac.)*, grüngelbes, streng riechendes Öl; F. 17—28°,  $n_D^{25} = 1,4750$ , SZ. 51,4, VZ. 203,4, JZ. 97,2, I 10,43%. *Eintagsfliegenlarve (Ephemera vulg.)*, gelbes Öl; F. 20—23°,  $n_D^{25} = 1,4802$ , SZ. 60,9, VZ. 211,1, JZ. 108,0, I 5,99%. *Stechmückenlarve (Culex pipiens)*, tiefbraunes Öl; F. 19—27°,  $n_D^{25} = 1,4724$ , SZ. 35,2, VZ. 190,2, JZ. 79,0, I 8,28%. *Büschelmückenlarve (Corethra plumic.)*, gelbes Öl; F. 10 bis 17°,  $n_D^{25} = 1,4829$ , SZ. 32,3, VZ. 213,0, JZ. 95,5, I 5,12%. *Zuckmückenlarve (Chironomus gregar.)*, rötlichbraunes, widerlich riechendes Öl; F. 18—23°,  $n_D^{25} = 1,4759$ , SZ. 18,8, VZ. 217,7, JZ. 82,0, I 3,50%. *Gelbbrandkäfer (Dytiscus marginalis)*, aromatisch riechendes Öl; F. 18—22°,  $n_D^{25} = 1,4761$ , SZ. 30,1, VZ. 209,5, JZ. 83,1, I 4,75%. *Marienkäfer (Coccinella septempunctata)*, Streng riechendes Öl, F. 9—11°,  $n_D^{25} = 1,4668$ , SZ. 45,9, VZ. 215,4, JZ. 83,6, I 5,0%. *Ameisenpuppen (Formica rufa)*, nach HCO<sub>2</sub>H riechendes dickfl. Öl; F. 19—25°,  $n_D^{25} = 1,4778$ , SZ. 69,4, VZ. 195,4, JZ. 71,1, I 9,62%. *Rückenschwimmer (Notonecta glauca)*, würzig riechendes Öl; F. 19—26°,  $n_D^{25} = 1,4740$ , SZ. 65,8, VZ. 244,3, JZ. 85,5, I 9,32%. — **W e i c h t i e r f e t t e**: *Spüßhornschnecke (Limnaea stagnalis)*, grünes, widerlich riechendes Öl; F. 18—26°,  $n_D^{25} = 1,4912$ , SZ. 64,4, VZ. 152,2, JZ. 80,5, I 29,79%. *Große Tellerschnecke (Planorbis corneus)*, unangenehm riechendes tiefbraunes Öl; F. 20—23°,  $n_D^{25} = 1,4933$ , SZ. 63,1, VZ. 171,4, JZ. 77,1, I 24,09%. *Mittlere Tellerschnecke (Planorbis plan.)*, grün, streng riechendes Öl; F. 19 bis 23°,  $n_D^{25} = 1,4831$ , SZ. 39,7, VZ. 172,9, JZ. 80,5, I 17,39%. *Sumpfschnecke (Paludina vivipara)*, tiefgrün, widerlicher Geruch; F. 18—24°,  $n_D^{25} = 1,4979$ , SZ. 58,2, VZ. 156,5, JZ. 64,9, I 35,15%. *Flußmuschel (Unio sp.)*, rotbraun, F. 15—26°,  $n_D^{25} = 1,4954$ , SZ. 28,8, VZ. 183,0, JZ. 91,6, I 20,77%. *Teichmuschel (Anodonta sp.)*, rotbraun, strenger Geruch; F. 17—29°;  $n_D^{25} = 1,4959$ , SZ. 33,0, VZ. 152,0, JZ. 93,4, I 24,12%. *Schafklammuschel (Dreissensia polym.)*, tiefgrün; F. 17—23°,  $n_D^{25} = 1,4917$ , SZ. 49,5, VZ. 191,0, JZ. 94,0, I 14,02%. *Kugelmuschel (Sphaerium sp.)* gelbgrün, F. 15—21°,  $n_D^{25} = 1,4750$ , SZ. 59,0, VZ. 143,8, JZ. 77,5, I 24,22%. — *Wasserblüte*, tiefgrün, F. 39 bis 42°,  $n_D^{40} = 1,4895$ , SZ. 137,9, VZ. 272,2, JZ. 37,3, I 6,63%. — **F a r b r k k**. nach HEYDENREICH u. LIEBERMANN-VOGT nicht charakterist. (Fettechem. Umschau 41. 221—24. Nov. 1934. Berlin, Preuß. Landesanst. f. Fischerei.) SCHÖNFELD.

**H. A. Schuette, Thelma M. Garvin und E. J. Schwogler**, *Das Fett der Bauchhöhle des westamerikanischen Wildpferdes*. Vf. finden in diesem Fett Glyceride der Palmitin-, Stearin-, Olein-, Linol- u. Linolensäure. Heptadecylsäure war nicht nachweisbar. (J. biol. Chemistry 107. 635—39. Dez. 1934.) BREDERECK.

**W. C. Ault und J. B. Brown**, *Die Fettsäuren in den Phosphatiden der Nebennieren des Rindes*. Eine Probe von Phosphatiden aus Nebennieren des Rindes ist untersucht worden. Sie bestand fast ausschließlich aus Phospholipoiden. Die Methyl ester der



darin enthaltenen Fettsäuren wurden dargestellt. Sämtliche 14 erhaltenen Fraktionen wurden analysiert. Reine *Palmitin-*, *Stearin-* u. *Arachidonsäure* wurden isoliert. Eine gesätt. Säure niederen Mol.-Gew., vielleicht *Myristinsäure*, wurde festgestellt. Das Vorhandensein höherer ungesätt. Säuren als die Arachidonsäure in bestimmbar Mengen ist zweifelhaft. Die wichtigsten ungesätt. Säuren der Nebennierenphosphatide sind Olein- u. Arachidonsäure. Letztere ist zu ca. 22% in den Nebennierenphosphatiden enthalten, die bis heute die wichtigste Quelle für diese Säure darstellen. Die ungefähre Zus. des Fettsäuregemisches wird angegeben. (J. biol. Chemistry 107. 607—14. Dez. 1934.)

BREDERECQ.

**W. C. Ault und J. B. Brown**, *Einige Beobachtungen über die Chemie der Arachidonsäure und ihre quantitative Bestimmung*. (Vgl. vorst. Ref.) Vff. beschreiben Darst. des *Methylesters der Arachidonsäure* nach 3 Methoden. Die jeweils erhaltenen Präparate zeigen keine wesentlichen Unterschiede bzgl. ihrer Bromzahlen. Vff. zeigen, daß die von BROWN vorgeschlagene Bestimmungsmethode der Arachidonsäure genau ist, u. glauben, daß sie allgemein zur Best. stark ungesätt. Säuren brauchbar ist. Konstanten für hoch gereinigte Arachidonsäure u. deren Methylester werden angegeben. Die Lithiumseifen-Acetonmethode stellt ein befriedigendes Verf. zur direkten Isolierung der Arachidonsäure dar. (J. biol. Chemistry 107. 615—22. Dez. 1934.) BRED.

**Hans v. Euler und Gerhard Schmidt**, *Über Nucleoproteide der Fisch-Testikel*. Zwischen der chem. Zus. der Spermatozoenköpfe u. derjenigen der Chromosomen müssen, wie schon früher erkannt worden ist, Beziehungen bestehen. Als Vorarbeit für spätere mikrochem. Unters. an Chromosomen untersuchen Vff. Fisch-Testikeln. Phosphoproteide sind nur in einer gegenüber dem Nucleinsäure-P vollkommen zu vernachlässigenden Menge anwesend [Hecht-Testikel] (ca. 15 mg.-% gegenüber 1500 mg.-% Nucleinphosphorsäure. Vff. bestimmen außerdem die Phosphoproteidgeh. verschiedener Gewebe u. finden sehr niedrigen Geh. (5,9 mg.-%) bei einer Lebercarcinommetastase). Reife Testikel des Ostseeherings enthielten gar keine Phosphoproteide. — Aus reifen Ostseeherings-Testikeln u. unreifen Hechttestikeln stellten Vff. durch Extraktion mit sehr verd.  $\text{NH}_3$  u. fraktionierte Fällung mit 10% Essigsäure (bei  $\text{pH} = 7,2$ , 6,0 u. 5,5) Nucleoproteide dar, die sich im physikal.-chem. Verh. u. der chem. Zus. unterscheiden. — Vff. bestätigen mit analyt. Methodik die Auffassung von MIESCHER u. KOSSEL, daß in Fischtestikeln nur eine Nucleinsäure vorkommt. — Die quantitativen Beziehungen zwischen Nucleinsäure- u. Nichtnucleinsäure-N deuten darauf hin, daß die chem. Veränderungen bei der Spermareifung sich vor allem an der Eiweißkomponente der Nucleinproteide abspielen. (Hoppe-Seyler's Z. physiol. Chem. 225. 92—102. 8/6. 1934. Stockholm, Univ.)

WILLSTAEDT.

\* **Hans Eng**, *Zur Kenntnis des Wechselspieles zwischen Keimdrüsen und anderen endokrinen Organen. Über die Ausscheidung von Sexualhormon bei einer Frau mit Nebenniereninsuffizienz*. Die Sexualhormonausscheidung bei einer Frau mit Nebenniereninsuffizienz entsprach etwa der Norm. (Klin. Wschr. 14. 6—7. 5/1. 1935. Oslo, Städt. Krankenhaus.)

WADEHN.

**Erhard Glaser und Oskar Haempel**, *Lassen sich durch die Ausscheidungen von Corpus luteumhormon im Harn die Thesen von Knaus-Ogino von der periodischen Fruchtbarkeit bzw. Unfruchtbarkeit des Weibes bestätigen?* Aus Corpus luteum hergestelltes Hormon ist, am Fischtest der Vff. geprüft, physiologisch, wie das männliche Hormon wirksam. Es wurde Harn von Frauen elektrodialysiert, das Dialysat eingeengt u. Bitterlingsweibchen injiziert. Die Längenzunahme der Legeröhre ist ein Maß für das im Harn vorhandene Corpus-luteum-Hormon. Die Ausscheidung ist am stärksten während der Menstruation mit 3000 Einheiten pro Tag u. sinkt zur Zeit der Sekretionsphase auf 300—800 Einheiten herab. Nach der Anschauung von KNAUS müßte es im mensuellen Cyclus ein Intervall ohne Corpus-luteum-Hormonbildung, also auch ohne Corpus-luteum-Hormon Ausscheidung geben. Dies ist nach diesen Unters. nicht der Fall. (Klin. Wschr. 13. 1711—14. 1/12. 1934. Wien, Inst. f. allg. u. exp. Pathol. der Univ. u. Inst. f. Hydrobiologie der Hochschule für Bodenkultur.)

WADEHN.

**E. Moller-Christensen**, *Über den Synergismus zwischen Östrin und Pituitrin*. Infantilen Meerschweinchen wurde ein Uterushorn entfernt. Es wurde die geringste Dosis Pituitrin ermittelt, die noch eine sichtbare Kontraktion am Uterus hervorruft. Das Tier erhält dann 3000 Einheiten Östrin. Nach 24 Stdn. wird die Empfindlichkeit des zweiten Uterushorns gegen Pituitrin bestimmt. Es genügt meist der 3. bis 10. Teil des vorher benötigten Pituitrins, um eine Uteruskontraktion auszulösen. (Lancet 227. 1388—89. 22/12. 1934. London, National Inst. for Med. Res.)

WADEHN.



**R. M. Bohnstedt**, *Untersuchungen über Ausscheidung von Prolan A und Follikulin im Harn von Hautkranken*. Bei Acne rosacea fand sich häufig eine gesteigerte Prolan- u. gelegentlich auch eine gesteigerte Follikulinausscheidung. (Klin. Wschr. **13**. 1675—77. 24/11. 1934. München, Klin. u. Poliklin. für Haut- u. Geschlechtsleiden.) WAD.

**C. Clauberg und W. Breipohl**, *Zur Regulierung der Hypophyse durch das Ovarium*. Werden kastrierte Ratten mit etwa 640 M.-E. Follikelhormon im Laufe von 19 Tagen behandelt, so verschwinden im Vorderlappen der Hypophyse die Kastrationszellen, das histolog. Bild wird das wie beim n. Tier. Bei der Fortsetzung der Follikulinbehandlung bleibt dieses Bild nicht erhalten, sondern es kommt zu Veränderungen, die besonders den Kern betreffen. Diese bestehen in einer enormen Kernvergrößerung, während das färberisch sich gut darstellende Protoplasma sich nur wenig ausdehnt. Die Zellen erscheinen dicht gepackt. — Hypophysen kastrierter Tiere sind deutlich größer als n.; nach Zuführung mäßig großer Dosen Follikulin nimmt die Hypophyse ihren n. Umfang an, um bei verlängerter Follikulinzuführung wieder über die Norm an Größe zuzunehmen. — Auch nach Zuführung von Corpus-luteum-Hormon (7,5 Einheiten in 35 Tagen) nimmt der Vorderlappen des kastrierten Tieres wieder n. histolog. u. morpholog. Gestalt an. Bei Zuführung kleiner Dosen treten Zellbilder auf, die noch nicht restlos deutbar sind. (Arch. Gynäkol. **158**. 567—81. 19/12. 1934. Königsberg, Univ.-Frauenklin.) WAD.

**Alexander Simon und Zoltán Kardos**, *Über den Gehalt der Hypophysenhinterlappen normaler und durstender Tiere an blutdruck- und uteruswirksamen Stoffen*. (Vgl. C. **1934**. I. 3608.) Bei Kaninchen u. Meerschweinchen ruft eine wasserarme Kost eine bedeutende Verminderung des Gehaltes des Hypophysenhinterlappens an uterus- u. blutdruckwirksamer Substanz hervor. Bei Katzen ist dies nicht der Fall. — Hunger hat beim Kaninchen keinen Einfluß auf den Geh. der Hypophyse an den genannten Wirkstoffen. (Naunyn-Schmiedeberg's Arch. exp. Pathol. Pharmacol. **176**. 238—42. 30/8. 1934. Budapest, Univ., Pharmakol. Inst.) WADEHN.

**Alexander Simon und Franz Nagy**, *Über den Gehalt menschlicher Hypophysenhinterlappen an blutdruck- und uteruswirksamen Stoffen*. (Vgl. vorst. Ref.) Im Alter von 18—50 Jahren enthält die Hypophyse des Menschen durchschnittlich am meisten blutdruck- u. uteruswirksame Stoffe. Eigenartigerweise findet sich in den Hypophysen von Säuglingen häufig eine höhere Konz. an diesen Hormonen als im späteren Alter. (Naunyn-Schmiedeberg's Arch. exp. Pathol. Pharmacol. **176**. 243—47. 30/8. 1934. Budapest, Univ., Pharmakol. Inst.) WADEHN.

**Evelyn M. Anderson und J. B. Collip**, *Untersuchungen über die physiologischen Eigenschaften des thyreotropen Hormons des Hypophysenvorderlappens*. Bei Meerschweinchen führt die Injektion von thyreotropem Hormon zu einem Anstieg des Grundumsatzes, dessen einer Gipfel in den 4 ersten Tagen der Hormonapplikation u. dessen zweiter Gipfel 1 Woche später liegt. Der erste Anstieg dürfte der Ausstoßung des in der Schilddrüse bereits gestapelten Hormons zuzuschreiben sein. — Bei Ratten wird die Einw. des thyreotropen Hormons durch gleichzeitige Verabfolgung von Vaccine aus Staphylococcus aureus-Kulturen erheblich verstärkt. — Wird die Zuführung des thyreotropen Hormons über längere Zeit fortgesetzt, so folgt dem in den ersten 10 Tagen erreichten Anstieg ein Absinken des Grundstoffwechsels, so daß er in 3—4 Wochen etwa zur Norm zurückgekehrt ist. Weitere Zuführung hat ein weiteres Absinken des Grundstoffwechsels zur Folge, bis etwa die Höhe des Grundstoffwechsels hypophysektomierter Ratten erreicht ist, der etwa 70—75% der Norm beträgt. Hypophysektomierte Ratten geben eine ähnliche Kurve des Grundstoffwechsels, wenn sie anhaltend mit thyreotropem Hormon behandelt werden. Es kommt also auch hier zur Bldg. der antithyreotropen Substanz, so daß deren Entstehung nicht an die Anwesenheit der Hypophyse gebunden ist. — Ratten mit Kröpfen erwiesen sich gegenüber thyreotropem Hormon als außerordentlich empfindlich. Es kam zu schweren hyperthyreot. Erscheinungen u. Steigerungen des Stoffwechsels, die 200% u. mehr ausmachten. — Zur Darst. gereinigter Präparate des thyreotropen Hormons wird der vom Wachstumshormon durch  $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$  befreite Extrakt auf die Hälfte des Vol. der zum Ansatz verwendeten Drüsen unter vermindertem Druck eingengt u. mit Ammonsulfat ausgesalzen. Den Nd. abfiltrieren, in W. lösen, Ungel. verwerfen. Ausfällung mit Ammonsulfat wiederholen, Nd. in W. lösen u. zur Lsg. 2,5 Vol. absol. A. geben. Nd. in W. lösen u. A.-Fällung wiederholen. Eine weitere Reinigung erfolgt durch wiederholte Fällung aus 60%ig. A., wobei das thyreotrope Hormon zumeist in das Filtrat geht u. durch isoelekt. Fällung von dem es begleitenden adrenotropen Hormon befreit werden kann. (J. Physiology **82**. 11—24. 24/8. 1934. Montreal, Mc GILL Univ., Dep. of Biochem.) WADEHN.



**Hermann Eitel und Arnold Loeser**, *Die Verstärkung der antithyreoidalen Schutzkraft des Blutes durch das thyreotrope Hormon der Hypophyse*. Werden Meerschweinchen einige Tage hindurch mit täglich 2 cem Hammelserum injiziert, so bleibt die dann erfolgende Zuführung von thyreotropem Hormon ohne Wrkg. auf die Schilddrüse der Meerschweinchen. Es hebt 1 cem Hammelserum (Serum anderer Tiere u. des Menschen sind weniger wirksam) die Wrkg. von 1 Meerschweincheneinheit thyreotropes Hormon auf. Wird der Hammel mehrere Wochen mit täglich 1000 Einheiten thyreotropes Hormon behandelt, so steigt die antithyreoidale Schutzkraft des Serums dieses Tieres auf das 6-fache an. (Klin. Wschr. 13. 1677—78. 24/11. 1934. Freiburg i. Br., Univ., Pharmakol. Inst. u. Chirurg. Klin.) WADEHN.

**Arnold Loeser**, *Die schilddrüsenwirksame Substanz des Hypophysenvorderlappens*. I. Es werden zuerst die über das thyreotrope Hormon bisher gesammelten Erkenntnisse dargelegt. — Im Blute n. Hunde ließ sich thyreotropes Hormon nicht sicher nachweisen, dagegen brachte Extrakt aus 900 cem Blut eines thyreopriven Hundes eine kräftige Einw. an der Schilddrüse des Meerschweinchens. Nach Entfernung der Hypophyse verschwindet das Hormon wieder aus dem Blut des thyreopriven Tieres. Wird einem n. Kaninchen eine größere Menge des Hormones intravenös zugeführt, so verschwindet das Hormon rasch aus der Blutbahn; in 1 Stde. ist bereits der weitaus größte Teil verschwunden. Beim schilddrüsenlosen Tier erhält sich das Hormon erheblich länger im Blut. In vitro wirkt Blut auf das Hormon nicht zerstörend. Die Ausscheidung des Hormons erfolgt durch den Harn, u. zwar ist beim n. Tier die Ausscheidung eine rasche. Beim schilddrüsenlosen Tier erfolgt sie, wohl entsprechend der geringeren Wasserausscheidung, außerordentlich langsam. — Die Hormonwrkg. ist abhängig vom Zustand des Erfolgsorganes, der Schilddrüse. Wird die Schilddrüse ruhig gestellt, was durch Injektion von Dijodtyrosin, 3,5-Dijodthyronin u. Thyroxin geschieht, so ist die Einw. des thyreotropen Hormons auf die Schilddrüse deutlich vermindert. Ebenso dämpfend wirken kleine Jodgaben. Der hemmende Einfluß der drei genannten organ. Jodverb. ist ebenfalls eine Jodwrkg. u. geht über den Hypophysenvorderlappen. Ebenso wie kleine Jodgaben hemmend auf die Produktion des thyreotropen Hormons u. große Dosen fördernd wirken, gelingt es auch durch Zuführung sehr großer Dosen, z. B. des Dijodthyronins, die Tätigkeit des Vorderlappens in bezug auf seine Produktion des thyreotropen Hormones zu steigern. (Naunyn-Schmiedeberg's Arch. exp. Pathol. Pharmakol. 176. 697—728. 1/11. 1934. Freiburg i. Br., Univ., Pharmakol. Inst.) WADEHN.

**Arnold Loeser**, *Die schilddrüsenwirksame Substanz des Hypophysenvorderlappens*. II. Mitt. *Wechselbeziehungen zwischen der schilddrüsenwirksamen Substanz des Vorderlappens und anderen innersekretorischen Organen*. (I. vgl. vorst. Ref.) Nach Entfernung der Ovarien kommt es bei jungen Meerschweinchen zu einer histolog. feststellbaren Steigerung der Schilddrüsen-tätigkeit. Diese Rückwrkg. ist keine direkte, sondern es wird durch den Ausfall der Ovarien die Hypophyse zu einer gesteigerten Hormonproduktion, u. zwar auch einer gesteigerten Produktion des thyreotropen Hormons veranlaßt. — Die Injektion des thyreotropen Hormons führt zu einer Steigerung des Gewichts der Nebenniere, die besonders die Nebennierenrinde betrifft. Histolog. sind Anzeichen einer gesteigerten Tätigkeit dieses Organteiles sichtbar. Der Adrenalingeh. des Markes ist nicht vermehrt. Diese Veränderungen in der Nebenniere dürften durch die gesteigerte Tätigkeit der Schilddrüse zustande kommen. (Naunyn-Schmiedeberg's Arch. exp. Pathol. Pharmakol. 176. 729—39. 1/11. 1934. Freiburg i. Br., Univ., Pharmakol. Inst.) WADEHN.

**Rosario Scalabrino**, *Über die Beziehungen von Kropf und Hypophyse*. Es wurden in 52 Fällen von Gebirgskropf die Hypophysen histolog. untersucht. Weder in der Zus. von Vorderlappen u. Mittellappen noch in der Häufigkeit u. Art der Zelleinwanderung in den Hinterlappen ließen sich gesetzmäßige Beziehungen zur endem. Strumabildg. verschiedener Art auffinden. (Endokrinologie 15. 25—41. Dez. 1935. Freiburg i. Br., Univ., Pathol. Inst.) WADEHN.

**Roy D. Mc Clure**, *Über die Wirkung einer allgemeinen Anwendung von jodiertem Salz in einem Gebiet mit endemischem Kropf auf die Schilddrüsenchirurgie*. — *Vorbeugende Chirurgie*. Während der ersten beiden Jahre der Jodsalzanwendung (0,01% NaJ) stieg die Zahl der Schilddrüsenoperationen (Aktivierung von ruhenden Adenomata), worauf ein schnelles u. stetiges Absinken eintrat. Zunahme von Hyperthyreoidismus trat nur in der Gruppe des Knotenkropfes oder des Adenoms ein. Die Sterblichkeit verlief in gleicher Weise wie die Zahl der chirurg. Eingriffe. Der endem. Kropf ver-



schwand fast vollständig, wobei keine Schädigungen auftraten. Auf Grund der Befunde ist anzunehmen, daß tox. Knotenkropf u. tox. diffuser Kropf seltener auftreten, wenn keine Vergrößerung der Schilddrüse vorliegt. (Ann. Surgery 100. 924—32. Nov. 1934. Detroit, Ford Hosp.) SCHWAIKOLD.

**Johann Straub**, *Vergleichende Untersuchung der Aschenzusammensetzung von Schilddrüsen und Kröpfen*. Der Ca-Geh. der Asche von n. u. kropfartigen Schilddrüsen der ungar. Tiefebene ist erheblich niedriger als der Ca-Geh. der Schweizer Kröpfe u. Schilddrüsen. Es ist also nicht anzunehmen, daß das Calcium hier ein kropfverursachender Faktor ist. Der K-Geh. ist bei Kröpfen der ungar. Tiefebene, auch solchen geringen Grades, erheblich erhöht. Das Kalium ist nicht als ein kropfverursachender Faktor zu betrachten, sondern als ein Faktor, der die Funktion der gegen den Jodmangel kämpfenden Schilddrüse unterstützen soll. In der ungar. Tiefebene dürfte als einziger anorgan. kropfverursachender Faktor der Jodmangel zu betrachten sein. (Endokrinologie 15. 15—25. Dez. 1934. Debrecen, Univ. Mediz. chem. Inst.) WADEHN.

**G. Tanaka**, *Über den Einfluß der Extrakte der mit Alkohol und Aceton behandelten Schilddrüse auf die Jodausscheidung im Harn*. Es wird der Einfluß untersucht, den die Injektion wechselnder Dosen von mit A. oder Aceton extrahierter Schilddrüse auf die Jodausscheidung im Harn bei mit Jod behandelten Tieren ausübt. (Folia endocrinol. japon. 10. 71—72. 20/11. 1934. Kyoto, Univ. I. Med. Klin. [Nach dtsh. Ausz. ref.]) WADEHN.

**K. Shinkai**, *Über die Giftwirkung der Schilddrüsensubstanz auf die Arterien. I. Über die Entstehung der experimentell durch Thyroxin erzeugten Arterioneurose*. Nach Fütterung mit Schilddrüsenpulver kommt es beim Kaninchen zu Arterioneurose. Dies ist auch nach Thyroxininjektion der Fall, besonders wenn kleine Dosen in kurzen Intervallen injiziert werden. (Folia endocrinol. japon. 10. 76—77. 20/12. 1934. Kyoto, Univ. I. Med. Klin. [Nach dtsh. Ausz. ref.]) WADEHN.

**K. Shinkai**, *Über die Giftwirkung der Schilddrüsensubstanz auf die Arterien. II. Über den Prozentsatz der Entstehung der durch Einverleibung einiger Schilddrüsenpräparate experimentell beabsichtigten Arterioneurose*. (Vgl. vorst. Ref.) Verschieden behandelte Schilddrüsenpräparate u. Thyroxin wurden auf ihre Wrkg., beim Kaninchen Arterioneurose zu erregen, geprüft. Thyroxin verhielt sich dabei wie unbehandeltes Schilddrüsenpulver. (Folia endocrinol. japon. 10. 77—78. 20/12. 1934. Kyoto, Univ. I. Med. Klin. [Nach dtsh. Ausz. ref.]) WADEHN.

**K. Shinkai**, *Über die Giftwirkung der Schilddrüsensubstanz auf die Arterien. III. Über den Einfluß der Epithelzellen- und Kolloidsubstanz der Schilddrüse auf die Arterien*. (Vgl. vorst. Ref.) Es wurde isolierte Epithelzellen- u. Kolloidsubstanz Kaninchen injiziert. Die Injektion der isolierten Epithelzellensubstanz führte starke Gewichtsabnahme der Tiere u. häufig hochgradige Arterioneurose herbei. Nach Injektion der Kolloidsubstanz war der Gewichtsabfall geringer, arterioneurot. Veränderungen fanden sich kaum. (Folia endocrinol. japon. 10. 78—79. 20/12. 1934. Kyoto, Univ. I. Med. Klin. [Nach dtsh. Ausz. ref.]) WADEHN.

**I. Abelin**, *Nichtschilddrüsenstoffe mit Schilddrüsenwirkung. II. Mitt. Einfluß der Abbauprodukte des künstlich jodierten Eiweißes (Homothyroxine) auf das Vogelgefieder und auf die Körpertemperatur des Meerschweinchens*. (I. vgl. C. 1933. II. 2416.) Es wurde Homothyroxin (täglich 20—30 mg) schwarzen Hühnern injiziert. Bereits 5 Tage nach Beginn der Injektionen waren erste Zeichen einer Mauserung zu beobachten. Besonders an der Flügelgegend u. oberhalb der Extremität traten immer mehr weiße Federn auf, die bedeutend schmaler als die alten waren. — Nach Novocaininjektion setzt bei Meerschweinchen ein starker Temperatursturz ein. Nach Behandlung mit Homothyroxin ist diese Temperatursenkung stark vermindert. Die beiden mitgeteilten biol. Effekte sind weitgehend typ. für Thyroxin, da Jod u. Dijodtyrosin derartige Wrkgg. nicht auslösen. Die biol. Wrkg. des Homothyroxins schließt sich also auch in diesen Richtungen eng dem Thyroxin an. (Naunyn-Schmiedeberg's Arch. exp. Pathol. Pharmakol. 175. 146—50. 8/5. 1934. Bern, Univ., Physiol. Inst.) WADEHN.

**I. Abelin**, *Nichtschilddrüsenstoffe mit Schilddrüsenwirkung. III. Mitt. Gewinnung physiologisch aktiver Jodsubstanzen aus künstlich jodiertem Eiweiß*. (II. vgl. vorst. Ref., vgl. auch C. 1934. II. 1479.) Es werden mehrere Methoden beschrieben, die aus jodiertem Eiweiß zu den biol. akt. Spaltprodd. führen. Die jodierten Eiweißpräparate selbst sind biol. unwirksam. Ebenso sind die durch pept.-trypt. Verdauung hervorgerufenen Spaltstücke nicht wirksam. Die Unmöglichkeit, durch enzymat.



Einw. aus dem Jodeiweiß zu biol. akt. Spaltstücken zu gelangen, erklärt die Unwirksamkeit des ungespaltenen Jodeiweißes selbst, da dieses im Verdauungstraktus nicht genügend abgebaut wird. Spaltstücke aus Jodeiweiß, die den in den vorhergehenden Mitteilungen beschriebenen biol. Wirkungsbereich besitzen, wurden mittels Alkalihydrolyse erhalten; z. B. 250 g Jodcasein (5,2% J) + 21 40%ig. Barytlg. 18 Stdn. im KCNS-Schmelzbad unter Rückfluß erhitzen, heiß filtrieren, Rückstand mit h. W. waschen. Aus vereintem Filtrat krystallisiert über Nacht Baryt, verwerfen. Mit HCl schwach kongosauer machen, feinflockige Fällung nach 12 Stdn. abfiltrieren, waschen, in wenig n. NaOH unter Zusatz von W. lösen u. erneut mit HCl fällen. Das braune Pulver enthält 15,94% J u. 3,78% N, merklich l. in A., in salzsäurehaltigem A. ll., in Ä. u.  $\text{CHCl}_3$  swl. Das Präparat gibt positive Rk. mit diazotierter Sulfanilsäure u. schwache, aber deutliche Färbung mit salpetriger Säure u. Ammoniak (nach KENDALL), eine Rk., die Verbb. geben, die ebenso wie Thyroxin J in Orthostellung zum Hydroxyl enthalten. — Besonders akt. Präparate — allerdings in geringer Ausbeute — wurden erhalten, wenn das säureunl. Endprod. einer nochmaligen Hydrolyse u. zwar mit Natronlauge unterzogen wurde. Das jodreichste bisher hergestellte Homothyroxin enthielt 45,4% Jod. — Als weitere Gewinnungsmethode akt. Präparate wird die Butylalkoholextraktion des Hydrolysates beschrieben. 100 g Jodcasein + 21 2-n. NaOH 18 Stdn. am Rückfluß hydrolysieren. Abgekühlte Lsg. zweimal mit dem gleichen Vol. Butylalkohol ausschütteln u. die Butylalkoholauszüge mit gleichem Vol. n. NaOH. Die alkal. Schicht mit halbem Vol. Butylalkohol ausziehen. Butylalkoholauszüge im Vakuum zur Trockne, in W. l., mit  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ -Lsg. Baryt beseitigen. Hierbei treten Verluste an Jodsubstanz auf. Aus der nun hellgelben Lsg. scheidet HCl eine gelbliche M. ab, die mit viel W. gewaschen wird. Ausbeute 0,6 g. Jodgeh. 22,74%, N = 3,92%. (Naunyn-Schmiedebergs Arch. exp. Pathol. Pharmakol. 175. 151—55. 8/5. 1934. Bern, Univ., Physiol. Inst.)

WADEHN.

**Rudolf Engel**, *Insulinrefraktärer Diabetes bei schwerem Leberschaden*. Beschreibung eines Falles von Diabetes mit Lebercirrhose, der allmählich auch gegen sehr große Insulindosen unempfindlich wurde. (Klin. Wschr. 13. 1682—84. 24/11. 1934. Berlin. Charité, I. Med. Klin.)

WADEHN.

**Rudolf Jürgens** und **Fritz Gebhardt**, *Untersuchungen über die Herkunft der Bluteiweißkörper*. Es wurden Unterss. über die Bildungsstätten der Plasmaeiweißkörper an Gänsen angestellt, denen die Leber exstirpiert u. zugleich Pyrifer zur Verhinderung einer dabei sonst eintretenden Fibrinolyse eingespritzt worden war. Pyriferinjektion ruft bei n. Tieren Fibrinogen- u. Globulinvermehrung hervor. Bei Entfernung der Leber tritt ein Absinken von Fibrinogen u. Globulin im Blut ein. Da es gelingt, durch Pyriferinjektionen im letzteren Falle die Fibrinolyse zu vermeiden, u. einen Anstieg von Fibrinogen u. Globulin dabei zu beobachten, wird angenommen, daß die Bldg. beider Proteine außerhalb der Leber wahrscheinlich in den blutbildenden Organen (Knochenmark) geschieht. (Naunyn-Schmiedebergs Arch. exp. Pathol. Pharmakol. 175. 558—71. 9/7. 1934. Leipzig, Medizin. Poliklinik d. Univ.)

HEYNS.

**Eskil Kylin**, *Über das Farbbindungsvermögen verschiedener Albuminfraktionen*. Blutsera wurden durch Kataphorese in verschiedene Fraktionen mit entsprechender Wanderungsgeschwindigkeit im elektr. Felde getrennt. Das Farbbindungsvermögen gegenüber Naphtholgelb S u. Eosin war bei der verschiedenen schnell wandernden Albuminfraktion stark abweichend. Schnell wandernde Anteile vermochten doppelt so viel Farbstoff zu binden als langsam wandernde. Entsprechend dieser Feststellung haben auch verschiedene Sera verschiedenes Gesamtfarbstoffbindungsvermögen. Aus den Unterss. wird abgeleitet, daß die Serumeiweißkörper nicht als eindeutig umschriebene differenzierte Substanzen nach der Ansicht von SVEDBERG u. Mitarbeitern (C. 1929. I. 661) anzusehen sind, sondern daß „fließende Übergänge zwischen allen Schattierungen u. doch in weiter voneinander entfernt liegenden Gruppen große physikal.-chem. Unterschiede“ (BENNHOLD; vgl. C. 1928. I. 661. 1933. I. 2377) vorhanden sind. (Naunyn-Schmiedebergs Arch. exp. Pathol. Pharmakol. 175. 711—18. 9/7. 1934. Söndköping, Innere Abt. d. allgem. Krankenhauses.)

HEYNS.

**Hugh Davson**, *Studien über die Permeabilität von Erythrocyten*. Die Kationenaufnahme u. -abgabe von Erythrocyten aus Ochsenblut in verschiedenen Lsgg. wurde quantitativ untersucht. In 0,9% NaCl verloren die Erythrocyten  $\text{K}^+$ , dieser Verlust war unabhängig von der Ggw. von  $\text{Ca}^{++}$  u. unabhängig von der Ggw. der n. Serumbestandteile. In 1,5% KCl verloren sie in 5 Min. 25—30% ihres  $\text{Na}^+$ -Geh. u. darnach kein weiteres  $\text{Na}^+$  mehr; ihr  $\text{K}^+$ -Geh. nahm gleichzeitig um 100—200% zu u. blieb



darnach ebenfalls konstant. In 1,5% NaCl nahm ihr Na<sup>+</sup>-Geh. beträchtlich zu, erreichte aber nicht 1,5%. In Glucoselsgg. verloren sie wenig K<sup>+</sup> u. viel Na<sup>+</sup>, u. zwar ebensoviel Na<sup>+</sup> wie in KCl-Lsgg. oder in Mischungen von Glucose u. KCl. In verd. Serum wurden Na<sup>+</sup> u. K<sup>+</sup>-Verluste beobachtet. Der K<sup>+</sup>-Geh. der Erythrocyten wurde bestimmt in Abhängigkeit von der K<sup>+</sup>-Konz. (0,04—0,6%) der umgebenden Fl. Die erhaltene Kurve ließ sich nicht erklären unter der Annahme einer raschen Durchdringung, sondern näherte sich einer Adsorptionskurve. — Diese Ergebnisse stehen im Gegensatz zu denen von KERR (C. 1930. I. 3802) u. HAMBURGER (Arch. int. Physiol. 10 [1910]. 1). Einige Erklärungsmöglichkeiten werden besprochen. (Biochemical J. 28. 676—83. 1934. London, Univ. College, Department of Physiology and Biochemistry.)

ERBE.

**Henning Lindholm**, *Der Citronensäuregehalt im Serum von Kaninchen unter spezieller Berücksichtigung verschiedener Diäten*. Die Unterss. wurden nach einer Modifikation der enzym-chem. Methode von THUNBERG ausgeführt, die beschrieben wird. Bei Ernährung mit Gras, Rüben, Hafer u. Gerste wurden bei 10 Tieren etwa 100 mg Citronensäure pro Liter Serum festgestellt, nach 24 Stdn. Fasten 63 mg, nach Weglassen von Gras 60—80 mg, bei anschließender Grünkohlfütterung ein Ansteigen über die Ausgangswerte hinaus u. nach 24 Stdn. Fasten wieder ein entsprechender Abfall. (Skand. Arch. Physiol. 70. 295—302. Nov. 1934. Lund, Univ. Physiol. Inst.) SCHWAIB.

**József Marek, Oszkár Wellmann und László Urbanek**, *Einfluß der mineralischen Zusammensetzung der Nahrung auf den Calcium-, Phosphor- und Kohlendioxidgehalt des Blutserums*. Gekürzte Wiedergabe der C. 1933. II. 2845 ref. Arbeit. (Math. nat. Anz. ung. Akad. Wiss. 50. 115—16. 1934. [Orig.: ung.; Ausz.: dtsh.])

SAILER.

**William C. Lee und Howard B. Lewis**, *Der Einfluß des Hungerns, der erneuten Nahrungsaufnahme und des verschieden hohen Cystingehalts der Nahrung auf die Zusammensetzung des Gewebeeiweißes der weißen Ratte*. Vff. analysieren frisches Muskel-, Leber- u. Nierengewebe u. daraus isoliertes Eiweiß von einer Reihe junger u. ausgewachsener Ratten, die unter verschiedenen Bedingungen ernährt worden waren. Sie können im Gegensatz zu SCHENCK u. WOLLSCHITT (C. 1934. I. 1829) keinen Einfluß von Ernährungsfaktoren auf die Zus. des Gewebeeiweißes feststellen. (J. biol. Chemistry 107. 649—59. Dez. 1934.)

BREDERECK.

**Robert Saxelby Alcock**, *Die unwesentliche Rolle des Tyrosins*. Das Wachstum von Ratten war das gleiche bei tyrosinfreier oder tyrosinhaltiger Nahrung. Tyrosin scheint also zur Erhaltung unwesentlich zu sein. Eine phenylalanin- u. tyrosinfreie Nahrung wurde durch Hydrolyse von Gänsefederkeratin erhalten. Diese konnte bei Zusatz von Tyrosin, Tryptophan u. Phenylalanin die Ratten nicht erhalten. (Biochemical J. 28. 1174—77. 1934.)

BREDERECK.

\* **M. Maxim Steinbach und Milton B. Rosenblatt**, *Vitamintherapie bei intestinaler Tuberkulosis*. Anwendung stark vitaminhaltiger Nahrung (Lebertran u. Tomatensaft) hatte keinen Erfolg, auch nach langdauernder Behandlung ergab der Sektionsbefund keine Heilungserscheinungen. (Amer. Rev. Tubercul. 31. 35—43. Jan. 1935. New York, Montefiore Hosp.)

SCHWAIBOLD.

**Marion B. Richards**, *Die Rolle des Vitamin A in der Ernährung*. Junge Ratten zeigten schon vor Beginn der Wachstumseinstellung nach A-freier Ernährung von 3—4 Wochen verschiedenartige, makroskop. feststellbare, krankhafte Veränderungen vor allem am Magendarmkanal. Es wird angenommen, daß mikroskop. Unterss. noch früher derartige Befunde ermöglichen würden. Bei länger dauerndem A-Mangel verstärkten sich die Erscheinungen u. weitere an Zunge, Niere u. a. traten hinzu. Ausgewachsene Tiere zeigten nach entsprechender Mangelzeit ähnliche Erscheinungen, doch mit starken Verschiedenheiten in der Häufigkeit des Auftretens der einzelnen Erkrankungserscheinungen. Es wird gezeigt, daß diese je nach Dauer des A-Entzuges noch lange nach wieder aufgenommener A-Zufuhr bestehen bleiben, was entsprechenden Einfluß auf die Wachstumskurve hat. Auf die Übereinstimmung dieser Befunde mit Beobachtungen am Menschen wird hingewiesen, woraus sich das Gebot einer rechtzeitigen Versorgung des Kindes mit Vitamin A ergibt. (Brit. med. J. 1935. I. 99—102. 19/1. Aberdeen, Rowett Res. Inst.)

SCHWAIBOLD.

**Henriette Ypsilanti**, *Über den Einfluß des Vitamins A auf die weiße Maus*. Bei kleinen regelmäßigen Dosen wurde bei n. Tieren eine deutliche Hebung des Allgemeinbefindens beobachtet, bei größeren Dosen ein als Hypervitaminose gedeutetes Krankheitsbild. Zufolge der histolog. Feststellungen scheint die eigentliche Todesursache derartiger Tiere weniger bei den organ. Schädigungen, als in der Wrkg. auf den Stoff-



wechselablauf zu suchen sein. (Klin. Wschr. 14. 90—91. 19/1. 1935. Athen, Univ., Frauenklinik Lourros.) SCHWAIBOLD.

**Håkan Rydén**, *Untersuchungen der Gewebsoxydation bei experimenteller B-Avitaminose und bei Inanition von Tauben.* (Vorl. Mitt.) Unters. mittels der TRUNBERG-AHLGRENschen colorimetr. Methylenblaumethode u. der gasanalyt. Mikrorespirationsmethode HALDANE-BARCROFT-WARBURG. Die Muskelzelloxydation bei B-Avitaminose war niedriger als unter n. Verhältnissen. Muskelzellen von Beriberitieren mit Kochsaft als Suspensionsfl. ergaben bei Beriberikochsaft niedrigere Oxydationswerte als bei n. Kochsaft als Oxydationsmilieu. Bei gleichartigen Verss. mit n. Muskulatur ergaben sich keine solchen Unterschiede. Eine Methode wurde ausgearbeitet, um am gleichen Tier zu verschiedenen Zeitpunkten die Gewebsoxydation durch partielle Exstirpationen am *M. pectoralis* u. an Lebersubstanz untersuchen zu können. Inanition, durch partiellen Hunger bis zu Gewichtsverminderung wie bei B-Avitaminosetieren, bewirkte eine gewisse Herabsetzung der Muskelzelloxydation. Nach Verfütterung von B-reichem Futter an Beriberi- oder Inanitionstiere stieg die Gewebsoxydation rasch an, bei Verfütterung von geschältem Reis aber nur wenig. Zu n. Gewebsoxydation sind also Brennstoff u. Vitamin-B-Komplex nötig. Muskel- u. Leberzellatmung gehen bei B-Avitaminose u. Inanition nicht parallel. Die Entfärbungszeiten der Methylenblaumethode verhalten sich zu der mittels der Mikrorespirationsmethode gemessenen Größe der Oxydationswerte nicht umgekehrt proportional. (Skand. Arch. Physiol. 69. 300—02. Sept. 1934. Uppsala, Univ., Pharmakol. u. physiol. Inst.) SCHWAIB.

**Erwin Bünning**, *Wachstum und Stickstoffassimilation bei Aspergillus niger unter dem Einfluß von Wachstumsregulatoren und von Vitamin B.* (Vgl. C. 1934. II. 3776.) Die Angabe von BOYSEN-JENSEN, daß der ätherlösliche Wuchsstoff (*A-Wuchsstoff*) von *Aspergillus niger* auf die Trockensubstanzproduktion dieses Pilzes keinen fördernden Einfluß ausübt, wird bestätigt; nur gelegentlich tritt eine geringe Wachstumsbeschleunigung ein, später aber regelmäßig eine im Vergleich zu den Kontrollen schnellere Degeneration des Mycel. *Aspergillus niger* bildet auch (ähnlich wie nach NIELSEN u. HARTILIUS *Rhizopus sinuatus*) einen *B-Wuchsstoff*, der in den ersten Tagen der Kultur eine erhebliche Zunahme des Mycelwachstums, später eine beschleunigte Degeneration bedingt. Beide Wuchsstoffe fördern die Resorption des *Nitrat-N* u. hemmen die des *Ammon-N*. Infolgedessen tritt in einer  $\text{NH}_4\text{NO}_3$ -Nährslg. bei Wuchsstoffzusatz schnellere Zunahme des  $\text{pH}$ -Wertes, u. infolge dieser verringerten Acidität schnellere Konidienbdg. ein als bei den Kontrollen. *Vitamin B<sub>1</sub>* wirkt in der Regel nicht wachstumsfördernd auf *Aspergillus niger*; nur bei neutraler Ausgangsrk. der Nährslg. konnte eine geringe Zunahme der Trockensubstanzproduktion ermittelt werden. Durch *Vitamin B<sub>2</sub>* (*Lactoflavin*) wird eine Zunahme der Trockensubstanzproduktion um 30—40% bedingt. Beide Vitamine wirken ähnlich wie die Wuchsstoffe auf die N-Assimilation, u. damit auf die  $\text{pH}$ -Änderungen in der Nährslg., sowie auf die Konidienbdg. — Mehrere Tatsachen, die noch genauer untersucht werden sollen, sprechen dafür, daß die gesteigerte Nitratresorption unter dem Einfluß der Wuchsstoffe u. der Vitamine auf einer erleichterten Sauerstoffübertragung u. dadurch bedingten Atmungssteigerung beruht. (Ber. dtsh. bot. Ges. 52. 423—44. 29/11. 1934.) KOBEL.

**J. v. Gagyí**, *Störungen der Corpus luteum-Bildung bei C-Avitaminose und Diphtherieintoxikation.* Bei C-Avitaminosen u. bei leichter verlaufenden Diphtherieintoxikationen besteht hinsichtlich der Veränderungen der Ovarien (Hypertrophie des Corpus luteum u. Follikelentartungen) u. der Nebennierenrinde (Hypertrophie u. a.) große Ähnlichkeit. Es wird daher angenommen, daß ein physiolog. Zusammenhang zwischen diesen beiden Organen besteht, der wenigstens zum Teil mit C-Haushalt in Verb. steht. Bei Skorbut besteht alimentäre, bei Diphtherie tox. C-Avitaminose. Die bei C-Avitaminose beobachtete Follikeldegeneration u. Corpus luteum-Hypertrophie kann in ursächlichem Zusammenhang mit dem Mangel der Follikelreife stehen. (Virchow's Arch. pathol. Anat. Physiol. 293. 674—81. 23/11. 1934. Szeged, Univ., Inst. f. allg. Pathol. u. Therapie.) SCHWAIBOLD.

**Hans Kreitmair**, *Beiträge zur Pharmakologie der Ascorbinsäure (Vitamin C).* Ascorbinsäure ist prakt. ungiftig; so war die Verfütterung von 50 mg an Ratten über 14 Tage ohne schädliche Einw., ebenso vertrugen Kaninchen eine intravenöse Injektion von 100 mg ohne andere Wrkg. als Verstärkung der Atmung, die wohl durch reine Säurewrkg. zustande kam. — Bei narkotisierten Katzen senkt die intravenöse Injektion von 1—50 mg Ascorbinsäure pro kg Tier den Blutdruck sofort, aber nur für die Dauer einer Minute. Die Intensität betrug maximal 30%. Diese Blutdruck-



senkung ist keine Säurewrkg. Bei Dosen, die den Blutdruck deutlich beeinflussen, ist ein Einfluß auf die Atmung noch nicht festzustellen. Bei Zuführung noch höherer Dosen sinkt die Frequenz der Atemzüge. — Am Herz-Lungenpräparat führt erst die Zuführung von 100 mg eine leicht hemmende Wrkg. herbei. — Auf glattmuskelige Organe ist eine Einw. (außer der Säurewrkg.) nicht zu beobachten; ebenso wird der Gasstoffwechsel bei Ratten nicht beeinflusst. Werden Katzen durch tägliche intraperitoneale Injektion von 0,4 mg Saponin pro kg Tier anäm. gemacht, so hatte intramuskuläre Injektion von 5—10 mg Ascorbinsäure eine deutliche regenerierende Einw. auf das Blutbild. Ascorbinsäure u. Leberfaktor addieren sich hierbei in ihrer Wrkg. — Bei der dekapitierten Katze vermag die Zuführung von 1 mg neutralisierte Ascorbinsäure die Adrenalinwrkg. beträchtlich zu steigern; ebenso wird die Adrenalinwrkg. am isolierten Uterus durch Ascorbinsäure verstärkt. Anscheinend hemmt Ascorbinsäure die Zers. des Adrenalins. Jedenfalls gelingt es, eine Adrenalinlg. durch Zugabe von Ascorbinsäure vor der nach Zusatz von Thyroxinlg. sonst rasch eintretenden Zers. für einige Zeit zu bewahren. — Die Wrkg. von Carbaminoylcholinchlorid (Lentin) wird am isolierten Dünndarm durch Ascorbinsäurezusatz beträchtlich verstärkt. — Bei Ratten wirkten kleine Dosen Ascorbinsäure verstärkend auf die Stoffwechslwrkg. des Thyroxins, größere Dosen Ascorbinsäure hatten den entgegengesetzten Effekt. — Auf die Wrkg. von Insulin, Dijodtyrosin u. Follikulin war die Ascorbinsäure ohne Einfluß. (Naunyn-Schmiedebergs Arch. exp. Pathol. Pharmacol. 176. 326—39. 30/8. 1934. Darmstadt, Pharmakol. Lab. der Chem. Fabrik E. MERCK.) WADEHN.

G. Török und L. Neufeld, *Ascorbinsäure und Blutkatalase*. II. Die Ermittlung des C-Vitamindefizits. (I. vgl. C. 1934. II. 3398.) Bei mehreren Gruppen von Erkrankungen ist nach intravenöser Zuführung von Ascorbinsäure der Geh. des Blutes an Katalase erhöht. Es ist anzunehmen, daß bei diesen Fällen ein latentes Defizit an Vitamin C besteht. (Klin. Wschr. 13. 1816. 22/12. 1934. Szeged, Gref-Kinderspital, Kinderabt. d. Städt. Krankenhauses.) WADEHN.

Jitsuichi Shimada, *Untersuchungen über experimentellen Skorbut*. XIX. Beobachtungen über die Milchsäureausscheidung im Harn von skorbutischen Meerschweinchen und über den Milchsäuregehalt des Blutes. (XVIII. vgl. C. 1934. II. 3140.) Eine Zunahme des % Geh. der Milchsäure im Harn skorbut. Tiere trat nicht ein, ebensowenig Polyurie. Bei n. Tieren schwankte der Milchsäuregeh. des Blutes zwischen 30 u. 76 mg-%, im Mittel war er 49,8; eine Abnahme trat bei skorbut. Tieren nicht ein, außer wenn teilweiser Hungerzustand vorlag. (J. Biochemistry 20. 147—59. Juli 1934. Tokyo, Jikkai-Kwai Med. Coll.) SCHWAIBOLD.

Jitsuichi Shimada, *Untersuchungen über experimentellen Skorbut*. XX. Über Millow-Leukocyten im Blute von Meerschweinchen bei Vitamin-C-freier Fütterung. (XIX. vgl. vorst. Ref.) Bei experimentellem Skorbut war die Leukocytenzahl merklich vermindert, was hauptsächlich auf eine Verminderung der pseudococciophilen (Zahl u. % Geh.) zurückzuführen war. Die Zahl der Lymphocyten (%) war erhöht, die absol. Menge ebenfalls vermindert. Bei Tieren im teilweisen Hungerzustand trat eine Änderung etwa im umgekehrten Sinne ein. Bei Skorbuttieren, bei denen dies ebenfalls eintrat, lag ebenfalls ein derartiger Hungerzustand vor. (Sei-i-kwai med. J. 53. Nr. 6. 3—4. Juni 1934. [Nach engl. Ausz. ref.]) SCHWAIBOLD.

H. D. Branion, T. G. H. Drake und F. F. Tisdall, *Der Vitamin-D-Gehalt von Eigelb*. Durch Vitamin-D-Zulagen (Lebertran oder Viosterol) zum Futter der Hühner kann der D-Geh. des Eigelbs der Eier erhöht werden, u. zwar von 4 auf 30 (geringste Lebertrandosis, 1% 2,5 D im Futter) bis 18000 Einheiten (höchste Viosteroldosis, 1% 25000 D). Belichtung der Hühner (Sonne, Ultraviolettlicht) hat wenig Einfluß. Der D-Geh. von Markteiern schwankte während des Jahres wenig (7,5—10 Einheiten). Das Eigelb von 5 derselben entspricht also einem Teelöffel Standardlebertran. Durch Kaltlagerung während 10 Monaten tritt kein D-Verlust im Ei ein. (Canad. med. Ass. J. 32. 9—12. Jan. 1935. Toronto, Univ., Dep. Pad.) SCHWAIBOLD.

David H. Shelling und Hugh W. Josephs, *Calcium- und Phosphoruntersuchungen*. X. Die Wirkung von Veränderungen des Calcium-, Phosphor- und Vitamin-D-Gehaltes der Nahrung auf die Eisenretention bei der Ratte. (VII. vgl. C. 1934. I. 3224; vgl. auch 1933. I. 2133.) Bei hohem Ca- u. niedrigem P-Geh. der Nahrung war der Hämoglobingeh. des Blutes wesentlich niedriger als bei sonstiger Ernährung. Bei hoher Ca-Zufuhr ist die Fe-Retention erheblich geringer als bei sonstiger Ernährung, selbst bei geringem Fe-Geh. Möglicherweise wird Fe mit einem Ca-Phosphatnd. vor Eintritt der Resorption durch den Verdampfungskanal abgeführt. Viosterolzulagen schienen in dieser Beziehung



keinen Einfluß zu haben. (Bull. Johns Hopkins Hosp. 55. 309—13. Nov. 1934. Baltimore, Univ., Dep. Ped.)

SCHWAIBOLD.

**David H. Shelling und Deborah A. Jackson**, *Calcium- und Phosphoruntersuchungen. XI. Die Wirkung von prophylaktischen und heilenden Dosen von standardisiertem Viosterol auf menschliche Gewebe: Sektionsbefunde von 13 Fällen ohne nachweisbare Gewebeschädigung.* (X. vgl. vorst. Ref.) Bei 13 Kindern mit Dosen von 5 bis 50 Tropfen Viosterol täglich während 23 Tagen bis zu 13½ Monaten konnte keinerlei Schädigung an den weichen Geweben u. den Knochen festgestellt werden. Histolog. Unterss. der Knochen ergaben, daß die bei Röntgenaufnahmen beobachteten dichten Enden auf stärkere u. nicht auf anormale Verkalkung zurückzuführen waren. In einem Fall konnte festgestellt werden, daß 5 Tropfen täglich vom 1. bis 13. Lebensmonat für vollständigen Schutz gegen Rachitis genügen. (Bull. Johns Hopkins Hosp. 55. 314—34. Nov. 1934.)

SCHWAIBOLD.

**W. C. D. Maile und K. J. L. Scott**, *Die Bestimmung der „Verdaulichkeit“ gewöhnlicher Lebensmittel durch Röntgenuntersuchungen.* Eine gewöhnliche Mahlzeit verläßt den Magen in etwa 4 Stdn., eine reichliche in einer Zeit bis 5 Stdn.; eine mäßige Mahlzeit mit viel Fett wird länger im Magen zurückgehalten. Konzentrierte Kohlehydrate (Zucker) verlassen den Magen viel schneller als natürliche (Banane, Kartoffel). Kochen verkürzt die Zeit der Magenverdauung bei manchen Prodd., bei andern verlängert sie sie. Die Dauer der Magenverdauung kann nicht als Maß der Verdaulichkeit angesehen werden. Übermäßiger Fettgeh. verlängert die Entleerungszeit sehr stark. Das Hungergefühl erscheint nicht von kräftiger Peristaltik abhängig. (Lancet 223. 21—23. 5/1. 1935. London, Woking Victoria Hosp.)

SCHWAIBOLD.

**Martin E. Rehfuss**, *Proteine und Kohlehydrat. Eine Untersuchung über ihre Verdauung im Magen.* Unterss. an verschiedenen Gesunden u. Kranken über den gegenseitigen Einfluß der beiden Nahrungsstoffe auf die Verdauungsvorgänge im Magen. U. a. wurde festgestellt, daß 100 g Fleisch in etwa 3 Stdn. 51 Min. verdaut waren, 100 g Fleisch mit 100 g Kartoffeln in 3 Stdn. 54 Min., 100 g Fleisch mit 100 g Kartoffeln u. 40 g Butter in 4 Stdn. 2 Min. bei einer jeweiligen Menge an freiem HCl von 28 bzw. 33 bzw. 32,4 (cem 1/10-n. Alkali zur Neutralisierung von 100 cem Mageninhalte). Die individuelle Verdauung zeigte große Konstanz. Die Unterss. ergaben vor allem, daß Proteine u. Kohlehydrate im Magen nicht unverträglich sind. (J. Amer. med. Ass. 103. 1600—1605. 24/11. 1934. Philadelphia, Jefferson Med. Coll.)

SCHWAIBOLD.

**H. Häusler und H. Schnetz**, *Die Hemmung der Adrenalinglykogenolyse an der Froschleber durch Metalle.* Die von den Vff. untersuchten Metallsalze (Cu, Cd, Zn, Mn, Ni, Co, Pb, Hg, Fe<sup>II</sup>, Fe<sup>III</sup>) beeinflussen bis zu der stärksten geprüften Konz. von 10<sup>-2</sup> Millimol pro Liter die Zuckerabgabe aus der Froschleber entweder gar nicht oder (Cu, Zn, Hg) nur bei bestimmten Konz. im steigenden Sinne. Die durch Adrenalin hervorgerufene Steigerung der Glykogenolyse an der Froschleber wird nur durch die Salze von Cu u. Cd (in Konz. von 1:10 Millionen Cu bzw. Cd) u. von Zn vollständig gehemmt; das letztere zeigt diese Hemmung außer bei 1:1 Million Zn auch noch bei einer Verdünnung von 1:1 bis 10 Milliarden. Die anderen Metallsalze (Mn, Ni, Co, Pb, Hg, Fe) weisen diese Beeinflussung der Adrenalinwrkg. nicht auf, Fe als Salz (u. in kolloidaler Form) steigert sogar die n. Adrenalinglykogenolyse. Cu zeigt die beschriebene Wrkg. auch als Kolloid im Gegensatz zu anderen Metallkolloiden oder zu Tusche. Es wird in diesem Zusammenhang auf die gleichartige Wrkg. der genannten Kolloide auf einem ganz anderen Gebiet hingewiesen, nämlich auf die Spezifität der Beeinflussung des Retikuloendothels durch kolloidales Cu. (Biochem. Z. 275. 204—15. 5/1. 1935. Graz, Pharmakolog. Inst. d. Univ.)

KOBEL.

**A. L. Tchijevsky und T. S. Tchijevskaya**, *Die Rolle des Aluminiums bei der Entstehung und der Entwicklung verschiedener pathologischer Prozesse im Organismus.* In Aluminiumgeschirr gekochte Speisen zeigen Veränderungen ihrer Farbe, die auf den Einfluß gel. Al-Verbb. hinweisen. Der pH-Wert solcher Speisen liegt weiter nach der alkal. Seite als derjenige von Speisen, die in Emaille- oder Glasgefäßen zubereitet waren. W., das in Al-Gefäßen gekocht wurde, enthält spektroskop. nachweisbare Spuren von Al. Colit. Beschwerden finden sich häufiger bei Personen, die in Al-Geschirr gekochte Speisen essen. Auf Grund von Verss. an Mäusen wird die Vermutung ausgesprochen, daß die Krebszunahme der letzten Jahrzehnte mit dem Gebrauch von Aluminiumkochgeschirr zusammenhängt. (Acta med. scand. 83. 501—04. 17/10. 1934. Moskau, Zentrallaborat. für Unters. der biolog. Wrkg. der Ionisation.)

H. WOLFF.



H. Delaunay et M. Polonowski, Le métabolisme de l'ammonique. Paris: G. Doin et Cie. 1935. (128 S.) 18 fr.  
 [russ.] Jelena Jossifowna Freifeld, Hämatologie. 3. verb. u. erg. Aufl. Moskau-Leningrad: Biomedgis 1934. (332 S.) 8 Rbl.

E. Pharmakologie. Toxikologie. Hygiene.

John Fleming Brock und F. H. Laskey Taylor, *Die Diffusion von löslichen Eisenverbindungen in vitro. Der Einfluß von Säuren, Basen und Salzen.* Zur Kenntnis der Resorptionsbedingungen von als Medikamente eingegebenen Eisensalzen aus dem Magen-Darmkanal werden Diffusionsverss. mit l. Eisensalzen unternommen. Die reinen oder mit anderen Elektrolyten gemischten Fe-Salzlsgg. diffundieren durch eine Cellophanmembran unter einem konstanten Überdruck von 20 mm Hg in ein umgebendes Diffusionsmedium (dest. W., n. Pferdeserum u. synthet. proteinfreies Serum.) Ergebnisse: Die Dialysiergeschwindigkeit von Ferriammoniumcitrat ist seiner Konz. direkt proportional; sie wird etwas vergrößert durch die Ggw. von 0,1-n. HCl, etwas verringert durch 0,1-n. NaOH, mäßig verringert durch NaCl, NaHCO<sub>3</sub>, NH<sub>4</sub>Cl u. Na·H<sub>2</sub>PO<sub>4</sub>, u. sehr beträchtlich verringert durch Na<sub>2</sub>HPO<sub>4</sub> u. Na<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>, ohne daß Ndd. entstehen. FeCl<sub>3</sub>, FeSO<sub>4</sub>, FeNH<sub>4</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> u. Fe(NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> diffundieren rascher als Ferriammoniumcitrat. — Zum Vergleich mit diesen Ergebnissen werden einige in der Literatur berichtete Beobachtungen über die verschiedene Wirksamkeit verschiedener Formen der Eisentherapie an Mensch u. Tier herangezogen. (Biochemical J. **28**. 447 bis 455. 1934. Boston, Mass., Boston City Hospital, Thorndike Memorial Lab. u. Harvard Medical School, Departm. of Medicine.) ERBE.

Harry Gold und Janet Travell, *Äthylalkohol- und Strychninantagonismus.* Bei Hunden, Katzen u. Kaninchen ist A. ein wirksames Antidot gegen Strychninvergiftung. Ein besonders wirksamer Antagonismus besteht beim Frosch. Katzen können so mit wenig Schwierigkeit gegen die 5-fache m.l. Strychnindosis u. bei sorgfältiger A.-Dosierung sogar gegen die 9-fache m. l. Dosis geschützt werden. Für Hunde existieren die gleichen Verhältnisse. Nach A.-Gabe ist die verträgliche subcutane Strychnindosis nur wenig höher als die entsprechende intravenöse Gabe. Der wirksamste Schutz tritt auf, wenn zunächst große orale A.-Mengen u. dann kleine intravenöse A.-Dosen im Laufe der Strychninvergiftung gereicht werden. Sehr große A.-Dosen, die während der Strychninvergiftung gegeben werden, steigern die Empfindlichkeit der Atmung so, daß sie schon durch kleine intravenöse A.-Dosen unterbrochen werden kann. Das Überstehen der Strychninvergiftung nach A.-Behandlung beruht auf der schützenden Wrkg. des A. auf die Atmung gegen die paralyisierende Wrkg. des Strychnins. Mit einer nicht tödlichen A.-Dosis ist es unmöglich, die Reflexüberempfindlichkeit nach größten Strychningaben, die ein Tier überlebt, aufzuheben. (J. Pharmacol. exp. Therapeutics **52**. 30—53. Sept. 1934. New York, Dep. Pharmac. Cornell Univ. Med. Coll.) MAHN.

H. Siedek, *Zur Frage nach dem Angriffspunkt des  $\alpha$ -Dinitrophenols.* Die Grundumsatzsteigerung durch Dinitrophenol wird bestätigt. Bei cerebral Erkrankten, bei dem der Sitz der Störung vorwiegend im Mittelhirn lag, blieb die grundumsatzsteigernde Wrkg. des Dinitrophenols in geringen Dosen (3 mg/kg) aus. Durch Morphin kann die grundumsatzsteigernde Wrkg. des Mittels in kleinen Dosen auch bei n. Menschen gehemmt werden. Paraldehyd u. Medial waren einflußlos. Nach diesen Ergebnissen wird neben dem peripheren Angriffspunkt des Dinitrophenols noch ein zentraler (Mittelhirn) angenommen. (Klin. Wschr. **13**. 1462—64. 13/10. 1934. Wien, I. Med. Klin.) MAHN.

F. Th. Brücke, *Über die Wirkung von Acetylcholin auf die Pilomotoren.* Subcutane Injektionen von Acetylcholin wirken meist lähmend auf die sympath. Endigungen der Pilomotoren. Diese reagieren dann nicht mehr auf Grenzstrangreizung, wohl aber auf subcutane Adrenalingaben. (Klin. Wschr. **14**. 7—9. 1935. Innsbruck, Physiol. Inst.; Wien, Pharmakol. Inst.) WADEHN.

L. Jacchia und G. Truffi, *Die therapeutische Wirkung der mit dehydrocholsaurem Natrium assoziierten Arsenobenzole.* Aus den Ergebnissen klin. u. experimenteller Verss. war eindeutig zu erkennen, daß der Zusatz eines Na-Salzes einer Gallensäure (z. B. Decholin) die Verträglichkeit der Arsenobenzolpräparate steigerte, wobei die therapeut. Wirksamkeit der Arsenobenzole anscheinend nicht verringert wurde. Hinsichtlich des Wrkg.-Mechanismus konnte noch keine sichere Erklärung gegeben werden. Auf Grund von Reagensglas- u. biol. Experimenten wurde festgestellt, daß wahrscheinlich Gewebs- u. chem. Faktoren im Organismus für die spirillicide Wrkg. der Arsenobenzolpräparate



verantwortlich sind. Bei dieser spirilliciden Aktivierung zeigte die Leber eine direkte Vorzugsstellung. (Arch. Dermatologie Syphilis 170. 550—71. 10/11. 1934. Padova, Istit. Clin. Med. R. Univ. u. Istit. Clin. Dermosifilopatica.) MAHN.

**B. B. Dey, P. Lakshmi Kantam, J. C. David und N. Rajamanikam, Darstellung, Eigenschaften und pharmakologische Wirkung des Anhydrocotarnincarbamid.** Anhydrocotarnincarbamid besitzt eine schwache antisept. Wrkg. (Rideal-Walker-Methode, Phenolkoeff. 4), wirkt beim Frosch narkot., hemmt die Atmung (Frosch, Katze), wirkt auf die peripheren Nerven ein. Die Verb. wirkt auf den Kreislauf depressiv (Katze). Das Herz wird wenig beeinflusst. Die glatten Muskeln (Darm, Bronchien, Uterus von Katzen) werden merklich stimuliert. Subcutane Injektionen zeigen keine antipyret. Wrkg. (Kaninchen). Verabreicht mit Adrenalin, wirkt es auf den Blutdruck synergist. — Anhydrocotarnincarbamid,  $C_{13}H_{17}O_4N_3$ , alkoh. Lsgg. von Cotarnin u. Harnstoff  $\frac{1}{2}$  Stde., auf  $45^\circ$  erwärmt. Beim Abkühlen scheidet sich Verb. in farblosen prismat. Krystallen aus (F.  $182^\circ$ ). Unl. in k. W., Ä., Bzn., ll. in w. W. u. w. A. In w. A. u. ebenso in w. W. zers. sich die Verb. Aus Lsg. in k. verd. HCl mit Alkali wieder auffällbar. Die wss. Lsgg. zeigen ein pH von 7,6—7,8. (Indian J. med. Res. 22. 165—70. Juli 1934. Madras, Dep. Chem., Presidency Coll., Dep. Pharm., Med. Coll.) MAHN.

**Kakuji Goto und Toraiichi Takebe, Über die physiologische Wirkung von (—) und (+)-Derivaten von Morphinalkaloiden.** Die rechtsdrehenden Deriv. von Sinomenin wirken hauptsächlich konvulsiv., wirken weder eine Schwanz-, noch analget. Wrkg., die zwei Hauptcharakteristica der Morphinderiv. Demnach ist der Unterschied in den physiol. Eigg. zwischen d- u. l-Verbb. recht beträchtlich, so daß die charakterist. physiol. Wrkg. der Morphinverb. nicht nur durch die Konst., sondern auch durch die Konfiguration bedingt wird. (Proc. Imp. Acad. Tokyo 9. 390—93. 1933. Kitasato Inst. [Orig.: engl.] MAHN.

**Bernard M. Jacobson, Die Reaktion von normalen Meerschweinchen auf die Verabreichung von Leberextrakten.** Verss. wurden durchgeführt, die hämatopoiet. Rk. n. Meerschweinchen nach Verabreichung von Leberextrakten aufzuklären. Die hämatopoiet. Rk. ist geeignet, sowohl die therapeut. Wirksamkeit käuflicher Leberextrakte quantitativ zu bestimmen, wie die Physiologie der Hämatopoiesis u. Pathogenese der perniziösen Anämie zu studieren. (Science, New York. [N. S.] 80. 211—12. 31/8. 1934. Boston, Biochem. Lab. Harvard Med. School, Med. Clin., Massachusetts General Hosp.) MAHN.

**H. Schlossberger und R. Schöffner, Festigungsversuche an Trypanosomen mit Arsenpyridinderivaten.** Der durch das Mono-Na-Salz der 2-Pyridon-5-arsinsäure (BR 1) gefestigte Naganastamm wird durch das Di-Na-Salz der 2-Aminopyridin-5-arsinsäure (BR 20), das Mono-Na-Salz der 2-Pyridon-3-amino-5-arsinsäure (BR 23), Tryparsamid, Trypaflavin u. Fuadin kaum oder gar nicht beeinflusst. Dagegen wirken das Präparat BR 1 u. besonders BR 23 u. Fuadin auf den tryparsamidfesten Stamm ein. Präparat BR 20, das Di-Na-Salz der N,N'-Essigsäure-5,5'-arseno-2,2'-pyridon (BR 120) u. das Di-Na-Salz der 2-Pyridon-N-essigsäure-5-arsinsäure (BR 121) sind bei beiden gefestigten Stämmen unwirksam. Arsenophenylglycin u. Brechweinstein zeigen bei beiden gefestigten Stämmen gegenüber der Wrkg. auf den Ausgangsstamm eine etwas verringerte Heilwrkg. Eine Arsenostibiobenzolverb. (SdT 355) ist bei allen 3 Stämmen gleich wirksam. Gegen Germanin zeigen die 2 gefestigten Stämme eine etwas höhere Empfindlichkeit als der Ausgangsstamm. Nach diesen Ergebnissen stimmen also die Affinitäten der Arsenpyridinverb. BR 1 u. BR 23 zum Trypanosomenprotoplasma mit denen des Tryparsamides u. der Deriv. der Phenylarsinsäure u. des Arsenophenylglycins nur zum Teil überein. (Angew. Chem. 47. 768—71. 17/11. 1934. Berlin-Dahlem, Lab. Immunitätsforsch. u. exp. Therapie, Abt. Biolog. Reichsgesundheitsamt.) MAHN.

**Jeanne Lévy, Über die experimentelle Gewöhnung an einige Gifte.** Zusammenfassende krit. Darst. der bisherigen Kenntnisse über die experimentelle Gewöhnung an verschiedene Gifte (Arsenik, Coffein, Nitrite, Urannitrat, Atropin, Nicotin, Strychnin, Cocain, Hypnotica, Cannabis indica, A., Morphin). (Bull. Soc. Chim. biol. 16. 631—709. 1934.) MAHN.

**Gabriel Bertrand und P. Serbescu, Abhängigkeit der Toxizität des Aluminiums von der Verabreichungsart.** Gleiche Arbeit wie C. 1934. II. 91. (Bull. Soc. Chim. biol. 16. 732—35. 1934.) MAHN.

**Louis Lyon-Caen und André Jude, Die chronische Vergiftung mit Manganverbindungen. Mangan-Parkinsonismus.** Übersichtsreferat. Die in Frankreich selten beobachtete Erkrankung befällt in erster Linie Arbeiter in BRAUNSTEIN-Mühlen.



Außer Leberveränderungen finden sich typ. Schädigungen der grauen Kerne im Nucleus caudatus u. Nucleus lentiformis des Zwischenhirns, welche den nervösen Symptomen (Störungen des Gangs, der Mimik, der Sprache) zugrunde liegen. Der Nachweis kann im Urin oder im Stuhl erfolgen, wozu die Methode von BERTRAND empfohlen wird: Behandlung der mit  $H_2SO_4$  versetzten Asche mit  $HNO_3$ , Zusatz von  $AgNO_3$  u. Kaliumpersulfat. Die Menge des gebildeten  $KMnO_4$  kann colorimetr. bestimmt werden. (Presse méd. 43. 60—63. 12/1. 1935.)

H. WOLFF.

C. Allan Birch, *Methylchloridvergiftung. Mitteilung eines Falles.* Literaturübersicht. Der berichtete Fall betrifft einen Arbeiter in einer Kühlanlage, der bei einer Reparaturarbeit das Gas in ziemlich beträchtlicher Konz. 45 Min. lang einatmete. Ausgang in Heilung. (Lancet 128. 259—60. 2/2. 1935. London, Middlesex County Hospital.)

H. WOLFF.

J. Vellard, *Veränderungen der Reaktion der Spinnengifte.* Nach Unters. an verschiedenen südamerikan. Spinnenarten beeinflusst die Höhe der Temp. die Rk. des Spinnengiftes, so ist die Rk. des Giftsekretes in der warmen Jahreszeit alkal., in der kalten Jahreszeit sauer. Diese Beobachtungen ließen sich sowohl an brasilian. wie paraguay. Spinnenarten feststellen. In Ländern mit niedrigeren Temp. (Europa, Argentinien) ist die Rk. des Spinnengiftes im allgemeinen sauer. Die alkal. Giftsekrete sind tox. als die sauren Sekrete. Spinnenart, Alter, Geschlecht oder geschlechtliche Wirksamkeit waren ohne Einfluß auf die Rk. des Spinnengiftes. (C. R. heb. Séances Acad. Sci. 198. 2123—24. 11/6. 1934.)

MAHN.

G. F. Walker, *The Status of enzymes and hormones in therapy.* London: Simkin 1935. (48 S.) 2 s.

## F. Pharmazie. Desinfektion.

Walther Zimmermann, *Tropfglasformen und Sicherheit der Arzneigabung.* Krit. Unters. (Dtsch. Apotheker-Ztg. 49. 1604—07. 8/12. 1934. Illenau, Bad. Heil- u. Pflegeanstalt.)

DEGNER.

Hans Barsch, *Der Heber mit vorgeschaltetem Filter, ein neues Glasgerät.* Beschreibung u. Abbildung des App. (Hersteller: Jenaer Glaswerk SCHOTT & GEN., Jena). (Pharmaz. Zentralhalle Deutschland 76. 20—21. 10/1. 1935. Frankfurt [Oder].)

DEGNER.

Hans Barsch, *Das Filtrierreagensglas, ein neues Glasgerät.* Beschreibung u. Abbildung einer durch Gummiring gedichteten Kombination von Glasfiltertiegel u. Saugstutzenreagensglas (Hersteller: Jenaer Glaswerk SCHOTT & GEN., Jena). (Pharmaz. Zentralhalle Deutschland 76. 21. 10/1. 1935. Frankfurt [Oder].)

DEGNER.

E. DeFrance, *Kästchen für Ovula.* Ovula sollten in Kästchen aus paraffiniertem Karton oder Bakelit, nicht Blechkästchen, aufbewahrt werden, da die Feuchtigkeit der Ovula durch das umhüllende Paraffinpapier das Metall angreift u. die so entstehenden Fe-Verbb. von den Ovula absorbiert werden, Härtung u. Schrumpfung der Gelatine u. Austritt von Glycerin verursachen (J. Pharmac. Belgique 17. 24—25. 13/1. 1935.)

DEGNER.

Friedrich W. Freise, *Beiträge zur Kenntnis des Tüpfelfarns (Engelsüß) und einiger seiner Verwandten als Drogenpflanzen.* Vergleichende morpholog. Beschreibung u. chem. Unters. der Rhizome, Wurzeln u. Wedel der Polypodiumarten vulgare L., lepidopteris Kunze, incanum Schw., squalidum Vel. u. percutum Cav. — Eigg. des äth. Öles der Rhizome u. Wurzeln obiger Arten: gelbrötliche Fl.  $D_{20}^{20}$  0,8385 bis 0,8412,  $n_D^{20} = 1,4855$ ,  $[\alpha]_D^{20} = -8^\circ 45'$  bis  $-2^\circ 50'$ , Geruch ranzig, Geschmack kratzend, dann brechenenerregend, klar l. in 5 u. mehr Voll. 80%ig A., Zus.: mindestens 40% freie Butter- Capron-, Laurin- u. (Spuren) Bernsteinsäure,  $CH_3$ -Salicylat, Ester der Butter-, Isovalerian- u.  $CH_3-C_6H_5$ -Essigsäure. — Eigg. des fetten Öles: grüne Fl.,  $D_{20}^{20}$  0,9355—0,9385, Viscosität ähnlich der des Ricinusöles, Geschmack nach Kürbiskernöl, nur unangenehmer, Geruch nach Hühnereiweiß, l. in Ä, 96%ig A., Chlf. u. Bzn., mit konz.  $H_2SO_4$  gelb  $\rightarrow$  kastanienbraun  $\rightarrow$  scharlachrot, es trocknet nicht, E.  $-7^\circ$ , Kp. 245—248° u. Zers., bei 2° feste Ausscheidungen, Unverseifbares 1,10—1,37%, keine Filixsäure, 0,125 g wirkt beim Erwachsenen als energ. Purgans, 0,5 g je kg Hund tödlich durch Atemlähmung, keine wurmtötende Wrkg. — Eigg. der 2 sicher nachzuweisenden Harze: 1.  $\frac{2}{3}$  des Gesamtharzes, weich, F. 74—86°,  $D_{20}^{20}$  1,126—1,155, gelbbraun, unbleichbar, ll. in A., auch in bis auf 60% verd., in Amylalkohol, Ä., Aceton, Chlf. u.  $CS_2$ , SZ. 22—26, VZ. 55—65; — 2. rotbraun,



bleichbar, Bruch muschelrig, D. 1,15—1,22, bei 90° noch fest, nur zu ca. 80% l. in obigen Lösungsm., SZ. 110—145, VZ. 155—210, enthält freie Benzoesäure u. deren Ester u. ist eminent wirksam auf Spul-, Maden- u. Bandwürmer. — Der *glucosid. Bitterstoff*, vom Vf. *Samambain* genannt, braunes, amorphes Pulver, enzymat. spaltbar in Glucose, Rhamnose, Benzoesäure u. ein dunkelbraunes, amorphes Harz. — *Saponine* in der frischen Stengelrinde u. in den frischen Rhizomschuppen. Übersicht der Anwendung der Drogeteile u. ihrer Zubereitungen in der brasilian. Medizin. (Sci. pharmaceutica 5. 129—31. 1934; Beil. zu Pharmaz., Presse. Rio de Janeiro.)

DEGNER.

**Elizabeth Dobie**, *Ammi visnaga*. Als arzneiliche Zubereitung der genannten Droge (vgl. SAMAAN, C. 1930. II. 1571) bewährten sich das Dekokt 1: 40 u. die Tinktur 1 + 9 mit 90%ig. A. Ein Vers. zur Herst. einer fettfreien Tinktur nach dem B.-P.-1914-Verf. für Strophantus führte zu einem pharmakolog. fast völlig unwirksamen Prod., Übersicht über Inhaltsstoffe, deren Zus. u. Wrkg. Hinweis auf Verwechslung der Droge mit Ammi majus, aus deren Früchten keine krystallin. Verbb. erhalten werden konnten. (Pharmac. J. 133 ([4] 79). 645. 8/12. 1934.)

DEGNER.

**H. Patzsch**, *Die Chemikalien nach den Entwürfen zu Verordnungen über Lebensmittel und Bedarfsgegenstände und nach dem D. A.-B. VI.* Gleiche Arbeit wie C. 1935. I. 272. (Dtsch. Nahrungsmittel-Rdsch. 1934. 170—71. 15/11. Hannover, Tierärztl. Hochschule.)

DEGNER.

—, *Arzneimittelversorgung Deutschlands aus heimischen Rohstoffen.* (Chemiker-Ztg. 59. 16—17. 28. 1935.)

PANGRITZ.

**H. Alpers**, *Volumverhältnisse bei Magnesia usta*. Das Vol. von MgO verändert sich bei seiner Verarbeitung zu gemischten Pulvern in verschiedenem Maß je nach dem Mischverf. (Kartenblatt I, Kugelmischdose II, Reibschale III). Ein abgestrichener Teelöffel voll einer Mischung aus 0,1 g Morphin-HCl u. 15 g MgO wog bei I 0,56, II 0,73, III 1,78 g u. enthielt demnach bei I 0,0037, II 0,0048, III 0,0113 g Morphin-HCl. (Dtsch. Apotheker-Ztg. 49. 1643—44. 1934.)

DEGNER.

**Alb. J.-J. van de Velde**, *Die quantitative Bestimmung des biologischen Wertes medizinischer Hefen*. Frische Hefe u. Hefepreparate (in Pulver-, Körnchen- u. Tablettenform, sowie Kulturen in Ampullen) wurden untersucht. Die biol. Unters. ergaben, daß die von den Herstellern behauptete Gleichwertigkeit der Trockenhefepräparate mit frischer Hefe zweifelhaft ist. Aufstellung von Forderungen für Trockenhefepräparate. (J. Pharmac. Belgique 17. 1—6. 21—24. 13/1. 1935.)

DEGNER.

**F. G. Hobart**, *Husten, Erkältungen und Halsschmerzen*. Vorschriften zu Arzneien gegen die genannten Leiden. (Manufactur. Chemist pharmac. Cosmetic Perfum. Trade J. 5. 333—45. 377—78. 382. 1934. Westminster Hospital.)

DEGNER.

**F. G. Hobart**, *Frostbeulen*. Vorschriften zur innerlichen Allgemeinbehandlung u. zur örtlichen Behandlung von offenem u. geschlossenem Frost. (Manufactur. Chemist pharmac. Cosmetic Perfum. Trade J. 5. 397—98. 1934. Westminster, Hospital.)

DEGN.

—, *Neue Arzneimittel und Spezialitäten. Mucidan-Hustentropfen* („RHENANIA“, Pharm. Abt. d. Kali-Chemie A.-G., Berlin NW 7): Ammoniumrhodanid, Primula-, Thymus- u. Polygala-Saponine u. Ca-Salz. (Pharmaz. Ztg. 79. 1249—50. 1934.)

HARMS.

**A. L. Lepigre**, *Beitrag zur Frage der Desinfektion von Vegetabilien unter teilweisem Vakuum oder bei Atmosphärendruck. Beifügung von Kohlensäure zu Äthylenoxyd zur Herstellung einer nichtbrennbaren Mischung*. Die in der Regel verwandte Gaskonz. von 75 l Äthylenoxyd je 1 cbm Luftraum kann unter Umständen zu Explosionen führen, weshalb Vf. eine Beigabe von CO<sub>2</sub> empfiehlt, wodurch die Entflammbarkeit prakt. = 0 wird. Für Schnelldesinfektionen hat sich eine Mischung von 75 l C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>O u. 540 l CO<sub>2</sub> in 1 cbm bewährt. Stehen für die Desinfektion längere Zeitabschnitte zur Verfügung, kann man mit der C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>O-Konz. bedeutend herabgehen. Unter geeigneten Umständen empfiehlt sich auch die Verwendung von festen CO<sub>2</sub>-C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>O-Mischungen. Näheres im Original. Dortselbst auch Nachprüfung der JONESSCHEN Regel (vgl. C. 1933. I. 2227) zur Herst. nicht entflammbarer Gasgemische. (Bull. Soc. Encour. Ind. nat. 133. 509—25. Chim. et Ind. 32. 1263—77. 1934.)

GRIMME.

**Daniel Bovet**, *Bemerkungen über die antiseptischen Eigenschaften einer Reihe von Estern des Rhodamin G. Rolle der Oberflächenspannung und der Photosensibilisationserscheinungen*. Die Wrkg. der Methyl-, Äthyl-, n-Propyl-, n-Butyl-, n-Amyl-, n-Hexyl-, n-Heptyl- u. n-Octylester des Rhodamin G auf die Oberflächenspannung in Lsgg. 1: 10<sup>4</sup>, 1: 10<sup>5</sup> u. 1: 10<sup>6</sup> verläuft parallel der antisept. Wrkg. (geringe Wrkg. bei den niedrigen Gliedern, Anstieg bis zum Heptylester u. wieder eine sehr geringfügige Wrkg. beim Octylester). — Bei den niedrigen Gliedern ist die antisept. Wrkg. im Licht wesentlich



höher als im Dunkeln. Diese Photosensibilisation tritt bei den höheren Gliedern trotz weitgehender Übereinstimmung der Absorptionsspektren nicht auf. — Im Original Angaben über die Absorptionsspektren des *Rhodamin GP-Chlorids*, des *Rhodamin G*, des *Rhodamin B*, sowie der *Methyl-, Äthyl-, n-Propyl- bis n-Octyl-, Isopropyl-, Isobutyl-, Benzyl- u. Cyclohexylester* der drei Farbstoffe. (Helv. chim. Acta 17. 1460 bis 1465. 1/12. 1934. Paris, Inst. Pasteur. Lab. de Chimie thérapeutique.) LESZ.

**E. V. Romaine**, *Kienöl-Desinfektionsmittel*. Die keimtötende Wrkg. der Kienölzubereitungen ist abhängig, wie an einigen Beispielen gezeigt wird; 1. vom Geh. des Öles an tert. Alkoholen, 2. von dem Emulsionsvermögen des Öles u. der emulgierenden Wrkg. der zugesetzten Base. (Manufactur. Chemist pharmac. Cosmetic Perfum. Trade J. 5. 225—28. 1934.) SCHÖNFELD.

**A. F. Krawzow und P. M. Tschebotarew**, *Über die Möglichkeit der Herstellung von Desinfektionsmitteln aus einer Mischung von Chinolin und Acridin*. Naphthalin u. die Rückstände der Rektifikation der schweren Rohpyridinbasen sind in Lsgg. von Teorölfractionen oder in fester Form im Gemisch mit Kalk u. dgl. als Desinfektionsmittel verwendbar. (Koks u. Chem. [russ.: Koks i Chimija] 3. Nr. 8. 60—63.) SCHÖNF.

**K. Siegfried**, *Die Belliersche Reaktion der Ph. H. V.* Bleichung von Samenölen mit Bolus, Bleicherde, Fullererden oder Entfärbungskohlen bei bis 120° läßt *BELLIERS* (Resorcin-Bzl.-HNO<sub>3</sub>-) Rk. nicht verschwinden, wohl aber e h e m. Bleichung. Der Träger der Rk. unter den Inhaltsstoffen der Öle ist noch unbekannt. (Pharmac. Acta Helveticae 9. 211—16. 1934.) DEGNER.

**J. J. L. Zwickler**, *Das analytisch-chemische Verhalten des Pentamethylentetrazols (Cardiazol)*. Cardiazol ist flüchtig, bei mehrstd. wiederholtem Eindampfen mit W. unter Auftreten von Benzaldehydgeruch bis zu 50%. Somit verbietet sich das Eindampfen der Lsg. bei der Analyse. An seine Stelle tritt das Ausschütteln, welches am besten mit Chlf. erfolgt u. durch Aussalzen mit (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> wesentlich unterstützt wird. Cardiazol bildet aus äth. Lsg. salzartige Ndd. mit H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, H<sub>2</sub>CrO<sub>4</sub> u. Sulfosalicylsäure, aus wss. Lsg. mit H<sub>2</sub>CrO<sub>4</sub>. Schön kristallisierte, mikrochem. brauchbare Ndd. entstehen mit salzsauren Lsgg. von K<sub>4</sub>Fe(CN)<sub>6</sub> oder K<sub>3</sub>Fe(CN)<sub>6</sub>. Perchromatr.: der Cardiazollsg. einige Tropfen verd. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, dann Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub>'- u. H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>-Lsg. zusetzen, mit Chlf. kurz ausschütteln, dieses wird intensiv, noch bei 1 mg Cardiazol in 5 ccm W. deutlich, blau. Von den sonst noch beschriebenen Rkk. ist folgende die geeignetste: 0,2 g CuCl<sub>2</sub> in einigen ccm w. W. lösen, h. Lsg. von 0,25 g NaHSO<sub>3</sub> in 5 ccm W. zusetzen, Nd. (CuCl<sub>2</sub>) verschlossen halb abkühlen lassen, 2 ccm 4-n. HCl u. W. ad 10 ccm zusetzen, Nd. löst sich; mit dieser Lsg. geben 4 Voll. Cardiazollsg., noch bis zu 1 : 40 000 verd. wahrnehmbar, Nd., doppelbrechende Krystalle, vermutlich C<sub>6</sub>H<sub>10</sub>N<sub>4</sub> · 2 CuCl. — (CH<sub>2</sub>)<sub>6</sub>N<sub>4</sub> gibt so ebenfalls Nd., aber von anderer Krystallform u. nicht doppelbrechend, Chinaalkaloide, Ephedrin, Morphin, Atropin, Novocain, Pilocarpin, Antipyrin u. Pyramidon geben so keine Rk. Zur Best. wird dieser Nd. mit wenig W., NH<sub>3</sub>-Überschuß u. -er zur Sättigung genügenden Menge (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> geschüttelt, das freigewordene Cardiazol mit CCl<sub>4</sub> ausgeschüttelt u. zur Wägung gebracht. (Pharmac. Weekbl. 71. 1170—82. 20/10. 1934. Rotterdam, Gemeindeapotheke.) DEGNER.

**Juan A. Sánchez**, *Neue Methode zur Bestimmung des Pilocarpins und seiner Salze*. (Semana méd. 41. 897—98. Buenos-Aires, Med. Fak. — C. 1934. II. 3535.) WILLSTAEDT.

**A. Petzetakis**, *Schnellmethode zur Bestimmung von Chinin in Dragées, Tabletten und Ampullen und zur Bestimmung von Chininsalzen*. Analyse von Dragées u. Tabletten: Man behandelt 25 Dragées 3-mal je 10 Min. bei 30° mit PÄe., zwecks Lsg. des Paraffins. Der Rückstand wird mit 200 ccm W. von 50° u. einigen Tropfen konz. HCl gel.; man füllt nach Erkalten auf 250 auf, gibt noch 2,4 ccm W. hinzu, filtriert, drückt mit einer Pipette 18 ccm Lsg. in den *GOTTLIEB-RÖSE*-App., fügt einige Tropfen Phenolphthalein hinzu, neutralisiert mit NaOH, gibt noch 0,3 ccm 20%ig. NaOH u. 52 ccm Ä. Schüttelt während 10 Min., Absitzenlassen, Messen der Ä.-Schicht. 25 ccm Ä.-Lsg. werden verdampft, der Rückstand bei 100—102° getrocknet u. gewogen. — Chininbest. in Ampullen: Man vermischt den Inhalt von 5 Ampullen, gibt 2 ccm in den *GOTTLIEB-RÖSE*-App. u. fügt 16 ccm W. hinzu. Weitere Analyse wie oben. — Chininsalze: 2,5 g Chininsalze werden mit 125 ccm W. bei 50° bis zur Lsg. geschüttelt (Sulfat wird in Bisulfat übergeführt, Chininvalerianat muß bei 65° mit W. behandelt werden). Weitere Analyse wie oben. Die Genauigkeit der Best. in Tabletten von 0,2 g schwankte um 0,0001—0,001 g; in Ampullen mit 0,25—0,5 g Chininsalz um 0,0001—0,0008 g. (Praktika 9. 172—77. Mai 1934. [Orig.: griech.; Ausz.: franz.]) SCHÖNFELD.



**Paul Rom**, *Die Methoxylzahl der Fenchelöle*. (Fortsetzung zu C. 1930. II. 423.) Für das Verf. zur Best. der  $\text{CH}_3\text{O}$ -Zahl des Fenchelöles werden einige Verbesserungen vorgeschlagen (Einzelheiten im Original). Das wichtigste bei der Fenchelölunters. in der Praxis ist die E.-Best. Nichterstarren in Salz-Eis-Kältemischung weist auf Vorfraction, wenn nicht lange Belichtung „Photoanethol“-Bldg. bewirkt hatte. E.  $> 12^\circ$  weist auf Restfraction. Sicherung dieser Hinweise durch  $\text{CH}_3\text{O}$ -Best. Gut dargestelltes, n. Fenchelöl enthält 63,6—76,8% Anethol (AgJ-Zahl nach WILLSTÄTTER-STOLL. Liebigs Ann. Chem. 378 [1910]. 32, 100—120), Vorfractionen 18—24% (AgJ-Zahl 28,54—37,99), Restfractionen u. techn. Anethole bis  $> 83\%$  (AgJ-Zahl bis  $> 130$ ). (Pharmaz. Mh. 15. 287—88. Dez. 1934. Budapest, Heilpflanzen-Vers.-Station.) DEGN.

**A. Kuhn und G. Schäfer**, *Zur Kenntnis homöopathischer Zubereitungen*. III. *Senföle und Senfölglycoside führende Tinkturen*. (II. vgl. C. 1934. II. 2110.) Für folgende homöopath., lauch- u. senfölführende Tinkturen wurden Rkk., ein Best.-Verf. u. Herst.-Verbesserungen ausgearbeitet: Allium sativum, Armoracia, Asa foetida, Brassica oleracea, Carica Papaya, Cochlearia, Cepa, Iberis amara, Nasturtium aquaticum, Raphanistrum arvense, Raphanus sativus, var. niger, Sinapis alba, Sinapis nigra u. Thlaspi Bursa Pastoris. (Pharmaz. Ztg. 79. 1065—67. 1934. Radebeul, Dr. MADAUS & Co.) DEGNER.

**H. Will**, *Tragantpulver und Lebertranemulsion*. Die Beständigkeit der Lebertranemulsion St. D. A. hängt hauptsächlich von der Beschaffenheit des verwendeten Tragantes ab. Als Kriterium für dessen Brauchbarkeit eignet sich die PEYERsche Viscoszahl. Best.: 1 g mit 2 cem 90%ig. A. anschütteln, 97 g W. zusetzen. 24 Stdn. unter häufigem Umschütteln stehen lassen, Schleim durch Sieb schlagen, im Viscosimeter im Mittel von 2—3 Verss. Zahl der in 2 Minuten durchfließenden Tropfen ermitteln. Diese sei nicht  $> 30$ , am besten 0—5. Es wurden minderwertige, ind. Tragantarten mit Viscoszahlen bis 110 beobachtet, die als D. A. B.-VI-Ware angeboten worden waren. (Dtsch. Apotheker-Ztg. 49. 1443. 7/11. 1934. Berlin, Hageda A.-G.) DEGNER.

**Hans Hellwig**, Stockholm, *Herstellung eines homogenen Emanation-Ozongemisches für therapeutische Zwecke*, dad. gek., daß 1. die Emanation aus der Lsg. eines radioakt. Stoffes derart entbunden wird, daß zur Beschleunigung der Entbindung ein in einem Ozonisator gewonnenes Gemisch von  $\text{O}_3$  u.  $\text{O}_2$  in die Lsg. eingeleitet wird; 2. das aus dem Emanationsgefäß kommende Gasgemisch in einem Mischurm mit Luft,  $\text{O}_2$  u.  $\text{O}_3$  homogen vermischt wird. — Die Lsg. wird schneller u. vollständiger entgast, als wenn die Entgasung mit Luft oder  $\text{O}_2$  allein oder ohne jede Durchführung eines Gases durch die Lsg. vorgenommen wird. (D. R. P. 602 335 Kl. 21g vom 22/6. 1930, ausg. 6/9. 1934.) ROEDER.

**Sophia Grunzig**, Stuttgart, *Weiterverarbeitung radioaktiver Kunstseidemasse (Viscose)*, der vor der Erhärtung oder Trocknung radioaktive Stoffe einverleibt werden, dad. gek., daß eine neutrale Lsg. von vorzugsweise kurzlebigen radioaktiven Stoffen der Viscose vor deren Austritt aus den Spinnrühen einverleibt wird u. die aus den Spinnrühen austretenden Fäden zu radioakt. Kunstseide weiterverarbeitet werden. Als kurzlebiger Stoff kann Th verwendet werden. (D. R. P. 603 706 Kl. 21g vom 20/11. 1931, ausg. 6/10. 1934.) ROEDER.

**August Karreth**, Deutschland, *Herstellung von cellulose- und hemicellulose-spaltenden Enzymen*, dad. gek., daß man Schimmelpilze, wie Aspergillaceen auf einem Nährboden über das Mycelstadium hinaus bis zur Sporenbldg. züchtet. An Stelle von Aspergillusarten können andere Schimmelpilze, wie Botrytis, Fusarium u. Oidium gezüchtet werden. Man züchtet die Pilze über das Amylaseoptimum hinaus. Hierbei wird die Menge u. Wirksamkeit der Cellulosen u. der Hemicellulosen bei weiterer Züchtung gesteigert u. erreicht schließlich den doppelten Wert. Die gewonnenen Enzymgemische enthalten neben Cellulose u. Hemicellulose Amylase, Cellobiase, Proteasen u. Phosphatasen. Eine Trennung derselben kann durch Adsorption u. nachfolgende Elution vorgenommen werden. Die Enzyme finden als pharmazeut. Prodd. Verwendung. (F. P. 767 627 vom 24/1. 1934, ausg. 21/7. 1934. D. Prior. 26/1. u. 23/12. 1933.) SEIZ.

## G. Analyse. Laboratorium.

**W. Goedecke**, *Über die elektrische Temperaturmessung bis  $550^\circ$  unter besonderer Berücksichtigung des Platin-Hartglasthermometers*. Für Temp. bis  $550^\circ$  werden die



Vorteile der Temp.-Messung mit Widerstandsthermometern gegenüber der Verwendung von Thermoelmenten dargelegt. Als Ausführungsformen für Widerstandsthermometer bespricht Vf. in Hartglas eingeschmolzene Drahtwicklungen aus physikal. reinem Pt, die entweder einfach oder zur Kontrolle als doppelte getrennte Thermometer ausgeführt werden. Die Abgleichgenauigkeit ist bei den Doppelthermometern mit  $\pm 0,05\%$  vom Sollwert bei  $0^\circ$  kleiner als bei den Einfachthermometern ( $\pm 0,15\%$ ). Der Temp.-Koeff. beträgt in beiden Fällen  $3,88 \cdot 10^{-3}$  pro  $^\circ$  mit einer Toleranz von  $\pm 0,3\%$ . (Elektrowärme 4. 278—81. Dez. 1934. Hanau a. M., G. SIEBERT G. M. B. H., Phys. Lab.) R. K. MÜ.

**Ralph E. Dunbar**, *Zweckmäßiges billiges Bad für konstante Temperatur*. Anleitungen für die billige Herst. eines Thermostaten, der aus zwei zylindr. Bechern (galvanisiertes Fe) mit Zwischenschicht aus Kork besteht u. Rührer, Thermoregulator u. Heizlampe enthält. (J. chem. Educat. 11. 627—28. Nov. 1934. Mitchell, S. Da., Univ.) R. K. MÜLLER.

**Otto Werner**, *Eine einfache Vorrichtung zur automatischen stetigen Veränderung der Temperatur von elektrischen Öfen*. Es wird eine Schaltung beschrieben, in der als Vorschaltwiderstand für einen elektr. Ofen ein durch einen Motor bewegter Spindelwiderstand dient. Die Vorr. kann während längerer Zeit unbeaufsichtigt in Betrieb bleiben. (Chem. Fabrik 7. 405—06. 14/11. 1934. Berlin-Dahlem, Kaiser-Wilh.-Inst. für Chemie.) RONGE.

—, *Ablaufregler*. Derselbe besteht aus einem schwimmenden Heber, dessen Steigrohr zum Gewichtsausgleich in Windungen um das Fallrohr geführt ist. Dadurch erfolgt die Fl.-Entnahme stets in gleichem Abstand von deren Oberfläche u. ist infolgedessen je Zeiteinheit immer die gleiche. Die Ablauföffnung ist für die für jeden Vorgang erforderliche Fl.-Menge entsprechend geeicht (Abbildung). (Chemiker-Ztg. 58. 932. 17/11. 1934.) MECKE.

**O. Cossmann**, *Messung der Wärmeausdehnung fester Körper*. Vortrag. Für die Messung der Ausdehnung relativ weicher Körper wurde der GOERZSche App. nach BRAUN (C. 1926. II. 3102) modifiziert: die Kegel wurden bis auf ihre Grundflächen abgeschliffen, die opt. Einrichtung durch eine Meßuhr mit großer Teilung ersetzt, die am Ofen selbst angebracht ist u. für den ganzen Meßbereich geeicht werden muß. Die Ausführung der Messung wird eingehend beschrieben. Als Beispiele werden Messungen an Magnesitstein u. an einem Kaolin gegeben, die zeigen, daß das Meßverf. mit der Uhr bis zum Erweichungspunkte hohen Anforderungen genügt, auch läßt sich der Erweichungspunkt in Abhängigkeit von Druck u. Temp. u. die Elastizität einiger Stoffe in Abhängigkeit von der Temp. bestimmen. (Chem. Fabrik 7. 445—48. 12/12. 1934. Berlin-Dahlem, Kaiser Wilhelm-Institut f. Silicatiforschung.) R. K. MÜ.

**J. A. Coss**, *Viktor Meyer-Apparat*. Ein App. für die Mol.-Gew.-Best. nach V. MEYER kann aus einem Kjeldahlkolben, einem in diesen eingesetzten unten geschlossenen Hempelrohr u. einem darin befindlichen Stück Glasrohr mit oben angesetztem seitlichem Rohr hergestellt werden. Wenn eine höher als W. sd. Fl. verwendet wird, wird an den Kolbenhals ein Luftkühler angeschmolzen. (J. chem. Educat. 11. 623. Nov. 1934. Sioux City, Ia., Morningside Coll.) R. K. MÜLLER.

**A. J. Currier und J. S. Buser**, *Billiger Leitfähigkeitsapparat*. Ein aus gewöhnlichen Laboratoriumsmaterialien zusammengestellter App. mit einer Glühbirne als Indicator genügt, um Unterschiede in der Leitfähigkeit verschiedener Fl. (Leitungswasser, Essigsäure,  $\text{NH}_4\text{OH}$ ,  $\text{NaOH}$ ,  $\text{HCl}$ ) erkennen zu lassen. (J. chem. Educat. 11. 629. Nov. 1934. State College, Pennsylvania.) R. K. MÜLLER.

**R. Büll und J. H. Moc**, *Dielektrische Untersuchungsmethoden im chemischen Laboratorium. Das Dielekometer*. (Vgl. C. 1934. II. 2253. 3989.) Allgemeines u. Zahlenwerte von DEE. Prinzip u. Wirkungsweise des Dielekometers. Anwendungen: Unters. von Fl. auf Reinheit, Qualität, Alterung etc. Dielektr. Titration, Schnellbest. von W.-Geh., W.-Bindevormögen, Abbindevormögen, Quellfähigkeit, Mahlfineit: das Exluanverf. (Österr. Chemiker-Ztg. [N. F.] 37. 183—85. 15/11. 1934. Berlin u. Wien.) ETZRODT.

**S. B. Stoker**, *Ein selbstregistrierendes Koagulometer, dem ein neuer konstanter Drehanlasser eingebaut ist*. Vf. beschreibt ein Instrument, das den Gebrauch des Blutkoagulometers von CANNON u. MENDENHALL (vgl. J. Amer. med. Ass. 34 [1914]. 2259) ermöglicht. Ein Schlagwerkmotor dreht eine mit Campher geräucherte Trommel, auf welcher die Registrierung erfolgt, u. zeitlich gekoppelt damit taucht ein Saugstift in Intervallen von 30 Sekunden in das Gefäß mit dem frisch entnommenen



Blut. Die exakte Koagulationszeit, von dem Augenblick, von dem das Blut der Blutbahn entzogen wurde, bis zu seiner Koagulation wird durch die synchrone Kopplung genau registriert. Letzteres gelingt besonders gut, durch Einbau einer geeigneten Verzahnung zwischen dem Saugstift u. der Trommel. Das Instrument zeichnet sich durch Handlichkeit u. leichte Transportierbarkeit aus nach den Angaben von Vf. (*J. sci. Instruments* **11**. 315—19. Okt. 1934. Durham, Univ., Medizin. Fakultät, Abt. f. Physiologie.) E. HOFFMANN.

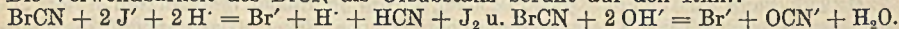
**J. A. Bearden**, *Eine Wilson-Nebelkammer mit zunehmender Empfindlichkeitsdauer*. Vf. beschreibt eine Expansionskammer, die mit einer Welle betrieben wird. Das Gas in der Kammer wird über Atmosphärendruck komprimiert u. dann expandiert. Die Expansion wurde durch eine Dämpfungsanordnung verlangsamt, so daß etwa 0,02 Sek. erforderlich waren, um die Expansion durchzuführen. Während einer einzigen Expansion konnte eine große Anzahl von photograph. Aufnahmen hergestellt werden. Diese Aufnahmen zeigen, daß neue  $\beta$ -Strahlenbahnen nach mehr als 1 Sek. nach der Expansion in der Kammer auftreten können. Die nach der Expansion gebildeten Bahnen blieben prakt. ungestört für 1—1½ Sek. (*Bull. Amer. physic. Soc.* **9**. Nr. 2. 26. 1934. The JOHNS HOPKINS Univ.) G. SCHMIDT.

**Felix Jentsch** und **Hans Funk**, *Apparate und Meßmethoden der Optik*. 1. Hauptsächliche Entw.-Linien. Lichtquellen u. Filter; Photometrie u. Farbmessung; Spektroskopie; Opt. Eigg. der Körper; Abbildende Instrumente; Verff. unter gleichzeitiger Anwendung elektr. u. opt. Methoden. (*Physik regelmäß. Ber.* **3**. 31—56. 1935. Jena.) LESZYNSKI.

**F. K. Richtmyer** und **S. W. Barnes**, *Ein Zweikrystallröntgenspektrometer mit direkter Ablesung*. Vf. beschreiben ein Röntgenspektrometer, bei dem die Wellenlängen bis zu 0,01 XE. direkt an der Trommel einer Mikrometerschraube abgelesen werden können. Justierungsmethoden werden angegeben u. die Ergebnisse einiger Anwendungen des App. mitgeteilt. So ergibt sich für den „Fuß“ der Linie  $L\alpha_1$  von Au (mit den Begleitern) die Intensität zu 0,060, verglichen mit der Intensität des Hauptteils dieser Linie. (*Rev. sci. Instruments* [N. S.] **5**. 351—55. Okt. 1934. Cornell Univ., Dep. of Physics.) ZEISE.

**P. Fuchs**, *Die indirekte Maßanalyse in der organisch-technischen Chemie*. Beispiele für die Anwendbarkeit der indirekten Maßanalyse in 1. der organ. Farbstoffindustrie (Analyse von *Rotanilin*), 2. der Industrie der Fette u. Öle (Gemische von *Palmitin* u. *Stearinsäure*, ungesätt. Fettsäure, Acetingemische, *K-Na-Seifen*), 3. der Industrie des Gärungs-A. (*Methanol* + A.) u. 4. aus der *Saccharinfabrikation*. Einzelheiten im Original. (*Chem. Fabrik* **7**. 430—32. 28/11. 1934. Böhlitz-Ehrenberg b. Leipzig.) ECKST.

**Max Möller**, *Über die Verwendbarkeit von Bromcyan als universelle Urtilersubstanz*. Die Verwendbarkeit des BrCN als Ursbstanz beruht auf den Rkk.:



Zur Verwendung gelangt durch Dest. über Na gereinigtes BrCN, das in zugeschn. Ampullen jahrelang haltbar ist. Ausführliche Beschreibung der Einstellung von 0,1- u. 0,01-n.  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ -Lsgg., Säuren u. Laugen, sowie von  $\text{AgNO}_3$ -Lsgg. (*Z. analyt. Chem.* **99**. 351—54. 1934. Kopenhagen, Kgl. Polytechn. Hochschule.) ECKSTEIN.

**Samuel E. Q. Ashley** und **George A. Hulett**, *Cadmiumsulfat als Urtilersubstanz für die Acidimetrie*. Sehr reine, wasserklare  $\text{CdSO}_4 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ -Krystalle, deren Herst. die Vf. eingehend beschreiben, werden mit einem Strom von 12 V (bei 100 Ohm Widerstand) über einer Hg-Kathode in wss. Lsg. elektrolysiert. Die entstehende  $\text{H}_2\text{SO}_4$  ist sehr rein u. kann nach Verdünnen sofort zu acidimetr. Bestst. verwandt werden. Die Kurve der Stromstärke steigt langsam an, zeigt aber einen Knick, sobald die  $\text{H}_2\text{SO}_4$  selbst zersetzt wird u. die  $\text{H}_2$ Entw. beginnt. Hier ist die Elektrolyse zu unterbrechen. — Die Verwendung von  $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  ist weniger zu empfehlen. (*J. Amer. chem. Soc.* **56**. 1275—78. 1934. Princeton, N. J., Univ.) ECKSTEIN.

**Shizo Hirano**, *Die Bestimmung des Säuregehaltes gefärbter Lösungen durch photometrische Titration*. Vf. bestimmte durch photometr. Titration ( $\text{Cu}_2\text{O}$ -Zelle) den Säuregehalt von Rohmelasse, Sulfitlauge u. Sojabohnenextrakt, die bei der Titration mit Alkali Farbänderungen erleiden. Die beiden Becher werden mit der gleichen Menge Probelsg. versetzt. Dann gibt man zu der eigentlichen Prüflsg. etwas Phenolphthalein u. titriert beide mit 0,1-n. NaOH-Lsg., bis der Farbumschlag in der Probelsg. durch das Galvanometer angezeigt wird. (*J. Soc. chem. Ind., Japan* [Suppl.] **37**. 454 B—55 B. Aug. 1934. Tokyo, Imperial Univ. [Nach engl. Ausz. ref.]) ECKSTEIN.



## a) Elemente und anorganische Verbindungen.

**E. B. Sandell und I. M. Kolthoff**, *Mikrobestimmung von Jod durch Zeitmessung des Eintrittes einer katalytischen Reaktion*. Versetzt man ein Lösungsgemisch von 2 ccm 0,1-n.  $\text{As}_2\text{O}_3$ , 1 ccm 0,1-n.  $\text{Ce}_2(\text{SO}_4)_3$  u. 1 ccm 6-n.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  mit 1 ccm KJ, in dem 5  $\gamma$  J enthalten ist, so tritt die Rk. zwischen Ce (3) u. As (3) bei 25° in 0,9—1 Min. ein; mit 2,5  $\gamma$  J in 1,8 u. mit 1  $\gamma$  J in 4,5 Min. In Abwesenheit von J dauert die Rk. 36 u. mehr Tage. Aus der Best. der Zeitdauer bis zum Eintritt der Gelbfärbung ist daher der J-Geh. einer Lsg. — wenn man stets unter gleichen Bedingungen arbeitet — leicht zu ermitteln. Der Endpunkt der Rk. ist sehr genau mit *o*-Phenanthrolin- $\text{FeSO}_4$  als Indicator zu erkennen. Die Lsg. färbt sich dann nach beendigter Red. des Ce (3) rosa-rot. Erfassungsgrenze 0,01  $\gamma$  J; Grenzkonz. 1:10<sup>7</sup> in Ggw. der 100 000-fachen Menge Cl oder Br. Nur Os u. Ru reagieren in gleicher Weise. (J. Amer. chem. Soc. 56. 1426. 1934. Minneapolis, Univ. of Minnesota.) ECKSTEIN.

**A. Sikora**, *Zur Frage der Bezeichnung der Alkalien in chemischen Analysen von Silicaten*. Vf. weist darauf hin, daß bei Silicatanalysen die Angabe der Alkalien als Summe von  $\text{K}_2\text{O} + \text{Na}_2\text{O}$  zu erheblichen Differenzen führen kann, wenn die Alkalien einen wesentlichen Teil des betreffenden Silicates ausmachen u. man die Analysenwerte z. B. bei Berechnung der SEGER-Formel mit dem Mittelwert der Mol.-Gewichte der Komponenten in Rechnung setzt. Besonders groß wird der Fehler bei Feldspäten. Es sollte daher stets angegeben werden, ob sich die Analyse auf einen Kali- oder Natronfeldspat bezieht. (Ceramics and Glass. [russ.: Keramik i Steklo] 10. Nr. 4. 20—21. 1934.) RÖLL.

**Theodor Hezko**, *Die Fällung des Aluminiums mit o-Oxychinolin bei Gegenwart von Eisen, Nickel, Kobalt, Kupfer, Chrom und Molybdän*. Die Legierung, die z. B. 25% Ni u. 15% Al enthalten kann, wird in Königswasser gel., mit Weinsäure versetzt u. ammoniakal. gemacht. Dann führt man die Schwermetalle durch Behandeln mit KCN in komplexe, l. Cyanide über. Da diese durch o-Oxychinolin (vgl. BERG, C. 1928. I. 946) nicht gefällt werden, ist die Best. des Al auf diese Weise möglich. In Ggw. von Fe ist nach dem Zusatz von KCN noch  $\text{H}_2\text{S}$  einzuleiten. — Cr-Legierungen werden in  $\text{H}_2\text{SO}_4$  gel., mit  $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$  u.  $\text{AgNO}_3$  oxydiert, mit verd. HCl aufgekocht u. nach Zusatz von Weinsäure u.  $\text{NH}_3$  weiter wie oben behandelt. — Zur Al-Fällung wird eine 10%ig. Lsg. von o-Oxychinolin in A. verwandt u. es ist etwa 16 mal so viel Oxychinolin zuzusetzen, als Al vorhanden ist. — Beleganalysen. (Chemiker-Ztg. 58. 1032 bis 1033. 22/12. 1934. Bochum, Hochfrequenz-Tiegelstahl G. m. b. H.) ECKSTEIN.

**Hobart H. Willard und Philena Young**, *Die Bestimmung des dreiwertigen Chroms in Chromsäure und Verchromungsbädern*. Das Verf. beruht auf der Oxydation des Cr (3) mit überschüssiger, eingestellter  $\text{Ce}_2(\text{SO}_4)_3$ -Lsg. u. Rücktitration des Überschusses mit eingestellter  $\text{NaNO}_2$ -Lsg. bei 50—55° in Ggw. der großen Menge immer vorhandener  $\text{CrO}_3$ . Der Endpunkt der Titration wird potentiometr. bestimmt. Geringe Mengen Fe oder Mn stören nicht (vgl. C. 1929. I. 1717). Die Auslaufspitze der  $\text{NaNO}_2$ -Bürette muß unmittelbar über der Oberfläche der Titerfl. liegen. Gegen Ende der Titration ist langsam zu titrieren. Als Indicatorelektrode dient eine AgCl-Pt-Elektrode. Einzelheiten über den Analysengang u. die Einstellung der  $\text{Ce}_2(\text{SO}_4)_3$ -Lsg. im Original. (Trans. electrochem. Soc. 67. Preprint 7. 10 Seiten. 1935. Ann Arbor, Mich., Univ. u. Aurora, N. Y., Wells College. Sep.) ECKSTEIN.

**K. A. Craig und G. C. Chandlee**, *p-n-Butylphenylarsonsäure als Reagens zur Eisenbestimmung*. Die Probe, die nicht über 70 mg Fe enthalten soll, wird in  $\text{HNO}_3$  oder Königswasser gel., auf 200 ccm verd., mit  $\text{NH}_3$  neutralisiert u. mit HCl,  $\text{HNO}_3$  oder  $\text{H}_2\text{SO}_4$  bis zu 0,4-n. angesäuert. Dann fällt man das Fe bei etwa 90° mit dem h. Reagens (0,75 g/100 ccm w.). Nach einigen Stdn. wird filtriert, der Nd. mit w., 0,02-n. HCl u. h. W. chloridfrei ausgewaschen u. gegläht. Cr, Tl, V, Cu, Ni, Mn u. Zn stören nicht; in Ggw. von Cr ist die Fällung zu wiederholen, in Ggw. von Tl ist als Waschl. eine Lsg. des Reagens in 1%ig. HCl zu verwenden. — Zr, Sn, Ti, Th, U u. Ce, sowie  $\text{F}^+$ ,  $\text{PO}_4^{3-}$ , Tartrate u. Citrate dürfen nicht anwesend sein. (J. Amer. chem. Soc. 56. 1278—79. 1934. State College, Pa.) ECKSTEIN.

**Wilhelm Kraemer**, *Beiträge zur Spektralanalyse mit Hilfe in der Glasoptik zugänglichen Gebiet liegender empfindlicher Linien: Messungen im Funkenspektrum einer hochprozentigen Molybdän-Eisenlegierung*. In Fortsetzung früherer Arbeiten (C. 1934. II. 2420) teilt Vf. in Tabellenform die Linien der Bestandteile eines Ferromolybdäns mit etwa 80% Mo, 18% Fe, 1% C u. 1% sonstigen Verunreinigungen mit. Es werden die



Linien des Mo, Fe, Pb, Al, Mg, W, As, V, Cu, Ti, Si, Ca, C, Zr, S, P, Mn u. Cr angegeben. (Z. analyt. Chem. 93. 240—45. 1934. Gießen.) ECKSTEIN.

**W. R. Schoeller und H. W. Webb**, *Untersuchungen über die analytische Chemie des Tantals, Niobs und ihrer mineralischen Begleiter*. 27. Mitt. *Beobachtungen an Mangan und die Analyse des Tantalits*. (26. vgl. C. 1934. II. 2865.) Aus reinen,  $\text{NH}_4$ -tartrathaltigen Mn(2)-Lsgg. wird Mn durch  $(\text{NH}_4)_2\text{S}$  quantitativ ausgefällt. Mn(2)-Lsgg., die man durch Aufschluß eines Mangantantalits erhält, lassen Mn unter diesen Umständen nur sehr unvollständig ausfallen, höchstens nach Eindampfen auf sehr kleines Vol. erhält man quantitative Fällungen. Zur Mn-Best. in Tantalit oder Colombit wird Mn in Ggw. eines  $\text{NH}_3$ -Überschusses mit *Tannin* gefällt. Ausführliche Beschreibung des Analyseanges eines Tantalits. (Analyst 59. 667—71. Okt. 1934. London, Sir John Cass Techn. Inst.) ECKSTEIN.

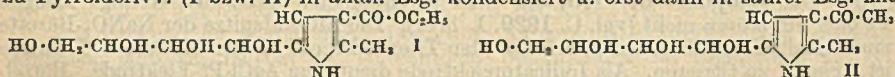
**Shizo Hirano**, *Goldbestimmung durch photometrische Titration*. Das Verf. beruht auf der Red. von  $\text{AuCl}_3$  durch  $\text{SnCl}_2$ -Lsg. in Ggw. von Cl-W. (CASSIUS-Rk.). Die Purpurfärbung wird photometr. mittels einer Cs-Zelle u. Galvanometer gemessen. Cu, Pb u. kleine Mengen Fe stören nicht. Der Säuregeh. der Au-Lsg. darf 0,05-n. nicht übersteigen. (J. Soc. chem. Ind., Japan [Suppl.] 37. 178 B—79 B. 1934. [Nach engl. Ausz. ref.]) ECKSTEIN.

### b) Organische Verbindungen.

**K. H. Slotta und Joh. Müller**, *Halbmikroverbrennung nach dem Kontaktverfahren*. Ausführliche Beschreibung u. Abbildung einer Universalapparatur, mit der sowohl Fil., als auch sehr schwer verbrennliche, N-haltige Substanzen mit großer Genauigkeit analysiert werden können. Etwa 30 mg der Substanz werden im  $\text{O}_2$ -Strom mit Pt-Asbest als Katalysator verbrannt. Bei N-haltigen Substanzen werden 2 auf  $320^\circ$  erhitze Schiffchen mit  $\text{PbO}_2$ - $\text{Pb}_2\text{O}_4$  vorgelegt. Wichtig ist die richtige Einstellung der beiden  $\text{O}_2$ -Zuführungen, bzgl. deren Einzelheiten auf das Original verwiesen werden muß. Als Kontrolle für vollständige Verbrennung ist ein Rohr mit  $\text{NaOH}$ - $\text{CaO}$  u.  $\text{CaCl}_2$ , sowie ein 15 cm-Kolben mit 5 cm 0,1%ig.  $\text{PdCl}_2$ -Lsg. vorzulegen. Einzelheiten des Arbeitsganges im Original. Besondere Vorschrift zur titrimetr. J-Best. bei der Verbrennung J-haltiger organ. Substanzen. (Chem. Fabrik 7. 380—83. 31/10. 1934. Breslau, Univ.) ECKSTEIN.

**J. M. Korenman**, *Bestimmung geringer Acetonmengen in Gegenwart von anderen Stoffen*. (Arch. Hyg. Bakteriol. 112. 235—44. Aug. 1934. — C. 1935. I. 276.) BERSIN.

**Leslie Alderman Elson und Walter Thomas James Morgan**, *Eine colorimetrische Methode zur Bestimmung von Glucosamin und Chondrosamin*. (Vgl. C. 1934. II. 3996.) Die Methode von ZUCKERKANDL u. MESSINER-KLEBERMASS zur colorimetr. Best. von Glucosamin ist zu ungenau. Vff. haben eine neue Methode ausgearbeitet, die darauf beruht, daß Glucosamin mit Acetessigester oder Aceton in alkal. Lsg. zunächst zu Pyrrolderivv. (I bzw. II) in alkal. Lsg. kondensiert u. erst dann in saurer Lsg. mit



p-Dimethylaminobenzaldehyd zu einem beständigen roten Farbstoff kondensiert werden. Acetylaceton ist besser geeignet als Acetessigester. Reagenzien: Acetylacetonlsg.: 1 cm des Diketons in 50 cm 0,5-n.  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ -Lsg. Im Eisschrank aufbewahren; nur 4—5 Tage haltbar. — p-Dimethylaminobenzaldehyd Reagens: 0,8 g in 30 cm A. + 30 cm konz. HCl. — Standardlsg. von Glucosaminhydrochlorid 10 mg pro cem; im Eisschrank aufbewahren. — Die Analysenlsgg. sollen zwischen 0,5 u. 3 mg Glucosaminhydrochlorid enthalten. — Ausführung: Die Analysenlsg. mit 1 cm Acetyl-Acetonlsg. versetzen, mit 1 cm W. nachspülen, 15 Min. auf  $100^\circ$  erhitzen, abkühlen, mit A. auf etwa 8 cm auffüllen, mit 1 cm EHRLICHS-Reagens versetzen, mit A. auf 10 cm auffüllen. Die volle Farbtintensität ist bereits nach 15—20 Min. erreicht. Vergleich mit einer ebenso behandelten Standardlsg. im Colorimeter. Fehler  $< 5\%$ . — Zucker u. Aminosäuren stören nicht, auch nicht Tryptophan, dagegen andere Pyrrol- u. Indolderivv., ferner N-Acetylglucosamin u. N-Acetylchondrosamin. Auch 1-Aminoglucose gibt die gleiche Farbenrk. (Biochemical J. 27. 1824—28. 1933. Elstree, Lister-Inst.) OHLE.

### c) Medizinische und toxikologische Analyse.

**A. Weissberger, J. Z. Young und H. M. Carleton**, *Die Verwendung von Dioxan zur Übertragung von Geweben unmittelbar von Wasser in Paraffinwachs*. Die Tat-



sache, daß *Dioxan* (*Diäthylendioxyd*) leicht sowohl mit W., A., als auch mit geschmolzenem Paraffinwachs mischbar ist, gestattet seine Verwendung bei der Anfertigung histolog. Gewebsschnitte, indem die zu untersuchenden Gewebe nach der Fixation u. der Entwässerung durch Behandlung mit *Dioxan* unter Zusatz von  $\text{CaCl}_2$ , ohne vorherige Alkoholbehandlung in Paraffin eingebettet werden können. Die Giftigkeit der *Dioxan*dämpfe verlangt, daß die Behandlung der Gewebeteile in geschlossenen Gefäßen vorgenommen wird. (Lancet 227. 1279—80. 8/12. 1934. Oxford, Departm. of Organ. Chem., Zoology and Physiol.) H. WOLFF.

**F. H. Laskey Taylor und John Fleming Brock**, *Eine Makromethode zur Bestimmung von Eisen in biologischem Material durch eine modifizierte Permanganat-titration*. Es wird eine Methode vorgeschlagen, die zur Best. von Fe in Ggw. von Phosphaten u. organ. Stoffen besonders geeignet ist. Die Proben, die mehr als 2 mg Fe enthalten, werden durch Erwärmen mit konz.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  u.  $\text{HClO}_4$  in Lsg. gebracht u. das entstandene  $\text{Fe}^{+++}$  nach Verdünnen mit W. unter Aufsetzen eines Bunsenventils mit granuliertem Zn reduziert. Dann wird filtriert u. das gebildete  $\text{Fe}^{++}$  mit  $\frac{1}{10}$ -n. oder  $\frac{1}{100}$ -n.  $\text{KMnO}_4$  aus einer Mikrobürette titriert. Die genaue Arbeitsweise u. Beleganalysen werden angegeben. Die Methode hat sich bei ca. 400 Analysen meist an biol. Material bewährt. Die Fehlergrenze war 0,03—0,3 mg Fe bei einer Gesamtmenge von 1—90 mg. Der Fe-Geh. von Hämoglobin ließ sich sehr genau bestimmen (0,349  $\pm$  0,01%). (Biochemical J. 28. 442—46. 1934. Boston, Mass., Boston City Hospital, Thorndike Memorial Lab. u. Harvard Medical School, Departm. of Medicine.) ERBE.

**Arthur D. Hirschfelder und Earl R. Serles**, *Eine einfache Anwendung von Koltthoffs colorimetrischer Methode zur Bestimmung von Magnesium in biologischen Flüssigkeiten*. Nach der Ausfällung des Ca als Oxalat nach KRAMER-TISDALL (J. biol. Chemistry 47 [1921]. 475) wird das Mg im Plasma colorimetr., im Vergleich mit Standardlsgg., mit Titan- oder Claytongelb, zwei Acridin-Sulfo-Farbstoffen, unter Zugabe eines kolloid-dispersen Agens (l. Stärke oder Dextrin) in alkal. Lsg. bestimmt. Die Methode kommt also ohne Mg-Fällung aus. Es wird noch eine Mikrobest.-Methode von Mg u. Ca in 0,1 ccm Plasma beschrieben. Nach vorhergehender Ausfällung der Phosphate kann die colorimetr. Methode auch zur Best. von Mg im Urin benutzt werden. (J. biol. Chemistry 104. 635—45. 1934.) DÄHLMANN.

**Leslie Young**, *Volumetrische Bestimmung von Inosit*. Vf. beschreibt als Modifikation der Methode von FLEURY u. MARQUE (C. 1930. I. 667) eine volumetr. Best.-Methode für *Inosit*, die für Inositmengen von 1—5 mg genauer ist als die Originalmethode. Die Best. von Inosit in Glucose-Inositgemischen wird untersucht. Es wird ein Verf. zum schnellen Abbau der Glucose mit Hefe angegeben, das in Inosit-Glucosegemischen bis zum Verhältnis 1:2 den Geh. an Inosit genau zu bestimmen gestattet. (Biochemical J. 28. 1428—34. 1934.) BREDERECK.

**Leslie Young**, *Die Bestimmung von Inosit in tierischen Geweben*. Die modifizierte FLEURY-MARQUE-Methode zur Best. von Inosit (vgl. vorst. Ref.) wurde verwendet, um das Verh. von Inosit gegen verschiedene Fällungsreagenzien, wie Phosphorwolframsäure, Bleiacetat, Quecksilberchlorid, Quecksilbersulfat, zu untersuchen. Auf den erhaltenen Resultaten baut Vf. eine neue Methode zur Best. des Inositgeh. von tier. Geweben auf u. untersucht ihre Verwendbarkeit speziell für Gehirn u. Herzmuskel eingehend. (Biochemical J. 28. 1435—43. 1934.) BREDERECK.

**M. G. Sevag**, *Eine neue physikalische Enteiweißungsmethode zur Darstellung biologisch wirksamer Substanzen. Isolierung von Kohlenhydraten aus Hühnereiweiß und Pneumokokken*. Da die Anwendung der üblichen chem. Methoden zur Entfernung von Eiweiß bei der Isolierung nicht eiweißartiger Substanzen aus pflanzlichem u. tier. Material zu deren teilweisen Abbau führen kann, hat Vf. ein physikal. Verf. zur Abtrennung von Eiweiß ausgearbeitet. Es besteht darin, daß das zu enteiweißende Material (Bakterien, Hühnereiklar) mehrmals mit fl. Luft behandelt, immer wieder aufgetaut, danach in einer Mischung von W., Chlf. u. Amylalkohol (I) (15:3:1) suspendiert, mehrere Stdn. geschüttelt u. zentrifugiert wird. Dabei setzen sich fast 90% des Eiweiß in dicker Schicht mit Chlf. u. I ab. Die überstehende, noch wenig Eiweißstoffe enthaltende Fl. wird weiter mit Chlf. u. I geschüttelt, bis die Eiweißr. negativ wird. Das eiweißhaltige Sediment ist nach Trocknen an der Luft in W. unl. Vf. hat 50 g getrocknetes *Eiereiweiß* (SCHERING-KAHLBAUM) nach dieser Methode enteiweißt u. aus der eiweißfreien durch ein SEITZ-Filter filtrierten Lsg., die nach Einengen im FAUST-HEIM noch einmal mit Chlf. u. I geschüttelt, zentrifugiert u. durch ein SEITZ-Filter filtriert wurde, nach Einengen zur Trockne 8 g, also 16% *proteinfreie Substanz*



erhalten, die zur Hälfte alkoholunl., zur Hälfte alkohollöslich ist. Die alkoholunl. Substanz ist geschmacklos u. reduziert FEHLINGSche Lsg. erst nach Hydrolyse mit Säure; sie ist linksdrehend, nach der Säurehydrolyse rechtsdrehend. — Ohne Vorbehandlung mit fl. Luft wurden nur 7,35% proteinfreie Stoffe erhalten. — Aus frischem im FAUST-HEIM getrockneten Hühnereiklar wurde durch gleiche Behandlung ein immunolog. wirksames Kohlenhydrat neben anderen immunolog. unwirksamen Fraktionen isoliert.  $[\alpha]_D^{24}$  direkt =  $-6,29$  bis  $-6,46$ , nach Hydrolyse  $+25,3$ . — Aus getrockneten virulenten Pneumokokken Typ I (Stamm 75) wurden nach demselben Verf. 5,5% Kohlenhydrat erhalten, das durch A.-Fällung in 3 Fraktionen zerlegt wurde. Alle 3 Fraktionen werden durch typenspezif. Kaninchenantisera in hohen Verdünnungen präzipitiert u. bewirken bei Mäusen nach i. p.-Einspritzung Immunität gegen Pneumokokken Typ I. Fraktion A<sub>1</sub> wurde durch Lösen in W. u. nochmalige A.-Fällung in 2 Komponenten zerlegt; die durch A. niedergeschlagene Fraktion (A<sub>1a</sub> + A<sub>1b</sub>) enthält 7,70 bzw. 7,97% CH<sub>3</sub>CO, hat  $[\alpha]_D^{24} = +21,87$ , nach Hydrolyse  $+54,1$ . 0,0001 mg dieser Substanz schützt Mäuse gegen die 1000-fach tödliche Dosis von virulenten Pneumokokken Typ I. — Das Präparat ist nicht ident. mit dem von AVERY u. GOEBEL aus Pneumokokken Typ I erhaltenen Kohlenhydrat, das vielleicht bereits ein Abbauprod. des ursprünglichen Komplexes darstellt. (Biochem. Z. 273. 419—29. 3/10. 1934. Berlin, Inst. ROBERT KOCH.) KOBEL.

—, Die Misch- und Verdünnungspipette zur quantitativen Bestimmung von Harn-eiweiß nach der Schichtmethode. Inhaltlich im wesentlichen mit der Arbeit von SCHWENKE, C. 1935. I. 603 ident. (Pharmaz. Ztg. 79. 1248—49. 8/12. 1934.) DEGN.

J. E. Belcher and J. C. Colbert, Identification and properties of the common metals and non-metals. 2nd ed. London: Appleton-Century 1935. 7 s. 6 d.  
Organic reagents for metals. 2nd ed. London: Hopkin & W. 1935. (108 S.) 8°. 1 s. 3 d.

## H. Angewandte Chemie.

### I. Allgemeine chemische Technologie.

J. O. Cooke, Industrielle Normung in Anwendung auf das Chemieingenieurwesen. Überblick über neuere brit. Vorschläge zur Normung von Material, Konstruktion, Energie-, Maschinen- u. Ausrüstungs-, Dampfkessel-, Druckgefäß-, Rohrleitungsanlagen, Sicherheitseinrichtungen. Lagerung u. Transport. (Ind. Chemist chem. Manufacturer 10. 410—12. Nov. 1934.) R. K. MÜLLER.

Charles H. Butcher, Einige Bemerkungen für Benutzer chemischer Anlagen. Herstellung und Erhaltung einiger wichtiger Einrichtungsstücke. Ratschläge für die zweckmäßige Gestaltung u. Erhaltung in gebrauchsfähigem Zustande von Filtertüchern, Filterpressen, Autoklaven, Hochdruckventilen, Druck- u. Vakuumfiltern, Heizschlangen, Dampffängern, Trockenschleudern, Zentrifugalpumpen u. chem. Steinzeug. (Ind. Chemist chem. Manufacturer 10. 430—32. Nov. 1934.) R. K. MÜLLER.

J. Spangler, Wärmeübertragende Flüssigkeiten im chemischen Apparatebau. Nach einem Überblick über die Möglichkeiten der Verwendung wärmeübertragender Fll. werden die Verhältnisse bei natürlicher u. erzwungener Konvektion erörtert u. Wärmeübergangszahlen mit Paraffinöl, Trikresylphosphat u. eutekt. Gemisch von 73% Diphenyloxid u. 27% Diphenyl unter verschiedenen Bedingungen mitgeteilt. Zum Vergleich werden Verss. mit kondensierendem Sattdampf an Kesseln verschiedener Bauart herangezogen. Die neueren organ. Fll. können für Tempp. von 250—400° drucklos mit prakt. den gleichen Wärmedurchgangszahlen u. Heizflächenbelastungen verwendet werden, wie Hochdruckheißwasser; die Notwendigkeit, letzteres zu verwenden, ist also auf Tempp. über 400° beschränkt. (Chem. Fabrik 7. 421—29. 28/11. 1934. Frankfurt a. M.) R. K. MÜLLER.

D. G. Mc Nair, Das Pumpen korrodierender Flüssigkeiten. Beschreibung einiger Pumpenkonstruktionen mit Kautschuk- oder Ebonitauskleidung u. aus keram. Material. (Ind. Chemist chem. Manufacturer 10. 442—46. Nov. 1934.) R. K. MÜLLER.

Gustave T. Reich, Philadelphia, Pa., V. St. A., Festes Kohlendioxyd. CO<sub>2</sub>-Gas wird komprimiert, dann gereinigt, dann verflüssigt u. schließlich in eine Kammer expandiert zur Bldg. von Schnee, der hierauf zu Blöcken gepreßt wird. Das bei der Expansion u. der Pressung entstehende Gas wird nun in einer 1. Stufe komprimiert,



dann gereinigt, dann in einer 2. Stufe komprimiert u. nach Reinigung mit  $H_2SO_4$  mit dem gereinigten u. komprimierten Ausgangsgas kurz vor der Verflüssigung gemischt. (A. P. 1 978 508 vom 22/4. 1932, ausg. 30/10. 1934.)  
HOLZAMER.

**Seiden Co.**, Pittsburgh, übert. von: **Alphons O. Jaeger**, Mount Lebanon, Pa., V. St. A., *Durchführung katalytischer Reaktionen*. Exotherme katalyt. Rkk., die mehr Wärme abgeben, als zur Aufheizung der in Rkk. zu bringenden Gase notwendig ist, werden in der Weise durchgeführt, daß ein Gas mit dem Katalysator in Wärmeaustausch gebracht wird, u. daß nur ein Teil der Wärme dieses Gases auf die Ausgangsgase übertragen wird, worauf diese in den Katalysator geführt werden. Der andere Teil der Wärme des Gases kann zur Dampferzeugung benutzt werden. Das Verf. dient z. B. zur Oxydation von  $SO_2$ , sowie von organ. Verbb., wie Bzl., Toluol, Phenol. (A. P. 1 972 937 vom 5/3. 1930, ausg. 11/9. 1934.)  
HORN.

**Canadian Industries Ltd.**, Montreal, Canada, übert. von: **Fred C. Zeisberg**, Wilmington, Del., V. St. A., *Katalytische Gasreaktionen*. Zur Regelung u. Aufrechterhaltung der Temp. katalyt. Gasrkk. werden mehrere Rkk. mit verschiedenem therm. Verlauf in direkter Berührung miteinander durchgeführt. (Can. P. 329 446 vom 18/10. 1930, ausg. 17/1. 1933.)  
HORN.

**Fred B. Seeley**, Resistance of materials. 2nd ed. London: Chapman & H. 1935. (436 S.) 8°. 18 s. 6 d.

Chemische Ingenieur-Technik. Hrsg. von Ernst Berl. [3 Bde.] Bd. 1. Berlin: J. Springer 1935. gr. 8°. 1. (XXIV, 874 S.) Lw. Subskr.-Pr. M. 96.—

### III. Elektrotechnik.

**E. Openshaw Taylor**, *Elektrisches Erhitzen*. Gegenüberstellung der Ausbeute bei Elektrizität, Gas, Öl u. festem Brennstoff als Wärmequellen; Elektrizität am teuersten. — Kraftbedarf u. Apparaturen beim Wärmebehandeln, Schmelzen u. Schweißen von Metallen mittels Elektrizität. (J. Soc. chem. Ind., Chem. & Ind. 53. 945—48. 9/11. 1934.)  
GOLDBACH.

**H. Friedrich**, *Höchstbelastung von Siliciumstäben*. Die Temp. an einem Siliciumstab bei verschiedenen Raumtemp. u. Oberflächenbelastungen (Watt/qcm) werden graph. dargestellt. In einem weiteren Diagramm werden für verschiedene Übertemp. (50—300°) von Siliciumstäben die Werte der Oberflächenbelastung in Abhängigkeit von der Betriebstemp. dargestellt. Aus der Oberflächenbelastung u. der Ofenraumtemp. kann auf die Lebensdauer der Stäbe geschlossen werden. (Elektrowärme 4. 274—75. Dez. 1934. Berlin.)  
R. K. MÜLLER.

**R. Holm**, *Die Elektrodenzerstäubung in Abhebekontakten*. Kurzer Bericht über Unters. mit **F. Güldenpfennig** u. **R. Störmer**. — Vers. an zahlreichen Kontaktmaterialien haben folgendes ergeben: Bei der Zerstäubung in Abhebekontakten ist, wenn der Bogen zündet, eine dem Metall charakterist. Spannung maßgebend u. die zerstäubte Menge wird der durch den Bogen geflossenen Elektrizitätsmenge  $q$  proportional. Die Proportionalitätsfaktoren werden bestimmt u.  $q$  ist berechenbar. Auch für den komplizierteren Fall, daß der Kontaktfunke sich nicht zu einem Bogen entwickeln kann, gelingt es, die Zerstäubung im voraus zu berechnen. (Z. techn. Physik 15. 483—87. 1934. Berlin-Siemensstadt, Forsch.-Labor. d. Siemens-Konzerns.)  
SKAL.

**H. W. Lee**, *Abscheidung von Metallen auf Glas im Vakuum*. Die Kathodenzerstäubung u. das Aufdampfen von Metallen im Vakuum werden geschildert. Nach diesem Verf. hergestellte Al-Spiegel reflektieren im Ultravioletten 5—10-mal so stark als Ag. Für das äußerste Ultraviolet eignen sich Si-Spiegel, für Infrarot Cr-Spiegel. (Glass Ind. 15. 271—72. Dez. 1934.)  
KUTZELNIGG.

**Siemens & Halske Akt.-Ges.** (Erfinder: **Heinz Weinnold** und **Franz Noll**), Berlin, *Fernmeldekabel* mit einer als Induktionsschutz dienenden Bewehrung. Diese besteht aus Fe von hohem Reinheitsgrad, das außer einer Glühbehandlung bei einer Temp. von 400—800° noch einer Glühung bei über 750° u. einer darauf folgenden, langsamen, vorzugsweise sich über mehr als 4 Stdn. erstreckenden, Abkühlung unterworfen wurde. Vor dieser Glühung, die zweckmäßig bei einer Temp. von 830° u. in einer C-armen Atmosphäre unter Luftabschluß erfolgt, kann das Fe einer Glühbehandlung bei einer Temp. von ca. 600° ausgesetzt werden. Gegenüber den bekannten Bewehrungen aus Si-haltigem Fe besitzt die neue Bewehrung größere Permeabilität,

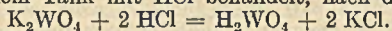


Korrosionsbeständigkeit u. Biessamkeit. (Oe. P. 139 032 vom 4/8. 1932, ausg. 10/10. 1934. D. Prior. 29/8. 1931.) H. WESTPHAL.

Robert Bosch A.-G., Stuttgart, *Unterbrecherkontakt*. Er besteht aus einem Gemenge oder aus aufeinandergeschichteten Lagen von W u. C, die zusammengesintert werden. Durch den C wird eine Oxydation des W verhindert. Der Kontakt oxydiert daher nicht u. besitzt große mechan. Festigkeit sowie einen sehr hohen F. (Schwz. P. 169 804 vom 30/6. 1933, ausg. 1/9. 1934. D. Prior. 18/7. 1932.) WESTPHAL.

Co. des Lampes, Frankreich, bzw. British Thomson-Houston Co. Ltd., London, übert. von: William P. Zabel, Cleveland Heights, Oh., V. St. A., *Glühlampe*. Um den oft eintretenden Bruch der Zuführungsdrähte in der Nähe des Glühfadens zu vermeiden, werden diese Teile der Zuführungsdrähte in einer nichtoxydierenden, z. B. H<sub>2</sub>-Atmosphäre bei etwa 700—1100° ca. 2 Min. lang ausgeglüht. (F. P. 766 488 vom 4/1. 1934, ausg. 23/6. 1934. E. P. 417 553 vom 5/1. 1934, ausg. 1/11. 1934. Für beide A. Prior. 5/1. 1933.) ROEDER.

Westinghouse Lamp Co., Pa., übert. von: Frank H. Driggs, Bloomfield, N. J., V. St. A., *Herstellung von Wolframpulver*, insbesondere für Glühlampenfäden. In W. gel. K<sub>2</sub>WO<sub>4</sub> wird in einem Tank mit HCl behandelt, nach der Rk.:



Nachdem sich der Nd. gesetzt hat, wird die Fl. abgessogen. Es wird dann der Satz ca. 5—10 mal mit W. gewaschen, bis er prakt. frei von KCl ist. Dann wird eine bestimmte Menge Alkalisilicat, z. B. Na- oder K-Silicat, oder Alkaliborat zugesetzt u. die Mischung gefiltert u. getrocknet. Das K<sub>2</sub>WO<sub>4</sub> soll ca. 0,3—0,8% KCl enthalten. Wird diese Menge nach der Waschung unterschritten, so muß KCl nachträglich zugesetzt werden. Die getrocknete M. wird schließlich in bekannter Weise in H<sub>2</sub> reduziert. (A. P. 1 965 222 vom 1/11. 1933, ausg. 3/7. 1934.) ROEDER.

Egyesült Izzólámpa és Villamosági R. T., Ujpest, *Glühfadenlampe mit Edelgasfüllung*, enthaltend außer der Gasfüllung noch J u. P. (Ung. P. 108 830 vom 10/8. 1931, ausg. 16/3. 1934. Zus. zu Ung. P. 105 765; C. 1933. II. 3603.) KÖNIG.

Reuben Foster und Sigmund K. Waldorf, Baltimore, Md., V. St. A., *Leuchtröhre*. Die Gasfüllung besteht aus CO oder CO<sub>2</sub> u. He, etwa im Verhältnis von 1:1. An Stelle von He kann Ne mit einem Anteil von etwa 15% treten. Konstruktive Angaben. — Die Röhre arbeitet bei einem Druck von ca. 15—20 mm Hg mit wenigen 100 Volt. (A. P. 1 969 642 vom 22/11. 1933, ausg. 7/8. 1934.) ROEDER.

Patent-Treuhand-Gesellschaft für elektrische Glühlampen m. b. H., Berlin, *Leuchtröhre mit Alkalimetaldampfzuführung*. Zu Ung. P. 105 559; C. 1933. II. 3740 ist nachzutragen, daß das Glas 25—80% Bor- u. 50—8% Kieselsäure enthält. (Holl. P. 34 001 vom 7/8. 1931, ausg. 15/11. 1934. D. Prior. 18/2. 1931.) ROEDER.

N. V. Philips' Gloeilampenfabrieken, übert. von: Johannes Gijsbertus Wilhelm Mulder, Eindhoven, Holland, *Entladungsröhre*. Die Gasfüllung besteht aus einer Mischung von Hg u. He, gegebenenfalls mit einem Überschuß an He in fl. Form mit einem Dampfdruck von über 1 mm. (Can. P. 324 372 vom 6/8. 1930, ausg. 19/7. 1932.) ROEDER.

Claude-Lumière Soc. An. pour les Applications des Gaz rares à la Lumière, Procédés Georges Claude, Paris, Frankreich, *Elektrische Entladungsröhre mit positiver Säule und einer aus wenigstens einem Edelgas bestehenden Füllung*. Jede Elektrode ist an den Stellen, an denen sie der Zerstäubung ausgesetzt ist, insbesondere an den Kanten, mit einem isolierenden Belag versehen. Dieser besteht aus geschmolzenem Borax, Email oder dergl. u. wird durch Eintauchen aufgebracht. Der Anfangsdruck der He-Füllung soll unter 5 mm, z. B. 2 mm oder weniger, betragen. Soll die Kathode auch als Anode verwendet werden, so wird sie mit einer Schicht versehen, die einen kathod. Spannungsabfall auf weniger als 20 Volt bewirkt. Die Schicht besteht z. B. aus Alkali- oder Erdalkalimetallen oder aus einem Oxyd dieser Metalle mit hohem Elektronenemissionsvermögen. (N. P. 54 402 vom 30/12. 1931, ausg. 8/10. 1934. F. Priorr. 19/2. u. 19/12. 1931.) DREWS.

Allgemeine Elektrizitäts-Ges., Berlin, *Elektrodeneinführung für Entladungsröhren, insbesondere Anodeneinführung für Quecksilberdampfgleichrichter mit Metallwandungen*. Die mit der Behälterwandung zu verbindende Hülse wird mit einem mit W.-Zusatz versehenen Gemisch von gemahlenem Glimmer (50%) u. Pb-Borat (50%) gefüllt. Durch Erhitzen wird die M. in plast. Zustand übergeführt u. sodann in einem zweiten Ofen auf eine ca. 200° höhere Temp. gebracht. Der für die spätere Befestigung des Elektrodenschafes bestimmte Kern wird ca. 50° über die Temp. des ersten Ofens



erhitzt, in die M. eingedrückt u. unter Druck abkühlen gelassen. (N. P. 54 554 vom 27/12. 1930, ausg. 29/10. 1934. A. Prior. 28/12. 1929.) DREWS.

**Kemet Laboratories Co. Inc.**, New York, übert. von: **Hugh Spencer Cooper**, Cleveland, O., V. St. A., *Magnesiumlegierung*, bestehend aus mindestens je 50% Mg, 10% Ba u. 5% Sr. Die Legierung dient besonders als Fangstoff in Entladungsröhren. Vor den bisher für diesen Zweck verwendeten Mg-Ba-Legierungen besitzen sie den Vorteil, daß sie luftbeständig sind. (E. P. 404 220 vom 6/7. 1933, ausg. 1/2. 1934. A. Prior. 25/3. 1933. F. P. 760 342 vom 21/7. 1933, ausg. 20/2. 1934. A. Prior. 25/3. 1933.) GEISLER.

**Arceturus Radio Tube Co.**, Newark, übert. von: **Henry Langdon Haltermann**, Elizabeth, N. J., V. St. A., *Photolytische Zelle*, enthaltend eine Lsg. von Essigsäure mit einem Überschuß von H-Ionen über Hydroxylionen, der auch während des Betriebes aufrecht erhalten wird. (Can. P. 322 640 vom 10/4. 1931, ausg. 24/5. 1932.) ROEDER.

**Canadian Westinghouse Co. Ltd.**, Hamilton, Canada, übert. von: **Harvey Clayton Rentschler**, East Orange, N. J., V. St. A., *Photozelle*. Die Hülle ist für UV-Licht unterhalb 3200 Å durchlässig. Die Kathode besteht aus Zr, wenigstens an ihrer Oberfläche. Das Zr soll frei von Oxiden u. anderen Verunreinigungen sein. (Can. P. 323 896 vom 11/5. 1931, ausg. 5/7. 1932.) ROEDER.

**Telephon-Apparat-Fabrik E. Zwietusch & Co. G. m. b. H.**, Berlin, *Elektrolytische Kondensator mit pastenförmigem Elektrolyten*, dad. gek., daß dem z. B. aus B(OH)<sub>2</sub> u. Boraten in W. oder einem A. (z. B. Glycerin) oder A.-Gemischen oder A.-W.-Gemischen bestehenden Elektrolyt ein kolloidaler Ton, wie z. B. *Bentonit*, zugesetzt ist. Der Elektrolyt ist in seiner Viscosität fast temperaturunabhängig. — Der Bentonit wird z. B. mit einem Teil des Lösungsm. (Glycerin, Glykol, andere Alkohole oder W.) zu einer dicken Paste angerührt u. die Paste dann dem bereits angesetzten Elektrolyten zugesetzt. Nach einiger Zeit tritt eine Verdickung infolge der Solvatisierung des Bentonits ein. (D. R. P. 602 333 Kl. 21g vom 23/3. 1933, ausg. 6/9. 1934.) ROEDER.

**Lignes Télégraphiques et Téléphoniques (Soc. An.)**, Frankreich, *Induktionsspulen mit magnetischem Kern*, insbesondere für Hochfrequenz. Die isolierte Wicklung wird mit einer M. umgeben, die aus einem isolierenden Stoff mit fein verteilten magnet. Teilchen besteht. Die M., die im w. Zustand fl. oder plast. ist, wird durch Eintauchen der Wicklung oder durch Umpressen aufgebracht. Das Eintauchen mit nachfolgendem Erstarren der M. kann mehrmals bis zur gewünschten Stärke wiederholt werden. Die magnet. Teilchen können aus Pulver aus Fe, Fe-Carbonyl oder einer Ni-Fe-Legierung bestehen. Für die Isoliermasse kommen in Betracht: pflanzliche, tier., mineral. oder synthet. Wachse, z. B. Carnauba-, Bienen- oder Paraffinwachs, Ceresin u. chloriertes Naphthalin; Substanzen, wie Asphalt, natürliches oder künstliches Bitumen, pflanzliche u. tier. Peche, z. B. Stearinpech, ferner pflanzliche, tier. u. synthet. Harze, z. B. Colophan. (F. P. 769 427 vom 28/2. 1934, ausg. 25/8. 1934.) ROEDER.

**Edward M. Davidson**, New York, *Herstellung einer magnetischen Masse*. Es wird zusammengerieben: SiO<sub>2</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Kalk u. Magnesia, die Mischung mit H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> behandelt u. eine Paste gemacht. Eine zweite Paste wird aus Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> u. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> angerührt u. beide Pasten unter Beigabe von P, weißem As u. W. vermischt, geschmolzen u. abgekühlt. Die M. hat die Eig., ihre magnet. Charakteristik im magnet. Feld zu ändern. (A. P. 1 962 733 vom 3/4. 1925, ausg. 12/6. 1934.) ROEDER.

**General Electric Co. Ltd.**, London, und **Clive Gordon Smith**, Wembley, England, *Massekern für Hochfrequenzinduktionsspulen*, insbesondere für Rundfunkfrequenzen. Die magnet. Teilchen aus Fe oder Fe-Legierungen von 0,03 mm u. weniger Durchmesser werden zur Isolation mit kochender H<sub>2</sub>CrO<sub>4</sub> behandelt, gewaschen u. getrocknet; dann mit einem künstlichen Harz in der Menge von ca. 10% ihres Gew. vermischt u. bei ca. 200° unter leichtem Druck gepreßt. (E. P. 412 667 vom 3/2. 1933, ausg. 26/7. 1934.) ROEDER.

**International Standard Electric Corp.**, New York, *Wärmebehandlung von Massekernen*, vorzugsweise aus Fe-Ni-Legierungen, insbesondere mit Wasserglas-Talkum-H<sub>2</sub>CrO<sub>4</sub>-Isolation, dad. gek., daß die Wärmebehandlung der gepreßten Kerne in einer Gasatmosphäre, z. B. aus H<sub>2</sub> oder N<sub>2</sub>, durch die die Zerstörung der Isolation verhindert wird u. bei einer derartigen Temp., vorzugsweise ca. 660°, durchgeführt wird, bei der in Luft die Isolation bereits geschädigt würde. — So hergestellte Kerne zeigten nach 1/2 std. Glühbehandlung eine um ca. 25—35% höhere Permeabilität u. um 40—50%



geringere Hystereseverluste, gerechnet für die Permeabilität 1, gegenüber Kernen, die  $\frac{1}{2}$  Stde. in Luft geglüht waren. (D. R. P. 605 181 Kl. 21g vom 19/1. 1932, ausg. 6/11. 1934. A. Prior. 22/1. 1931.) ROEDER.

Hans Klammroth, Chemische Untersuchungen an Siliciumcarbid-Heizstäben. Düsseldorf: Industrie-Verl. 1935. (48 S.) 8°. = Schriftenfolge Elektrowärme. Schrift 6 = Mitteilungen d. Forschungsinst. f. Elektrowärmetechnik an d. Techn. Hochschule Hannover. H. 15. M. 1.90.

[russ.] L. A. Tumerman, Das Photoelement und seine Anwendung. Moskau-Leningrad: Gos. techn.-theoret. isd. 1934. (II, 84 S.) 90 Kop.

#### IV. Wasser. Abwasser.

L. L. Hedgepeth, *Flockungsmittel für Wasserreinigung*. Inhaltsgleich mit der im C. 1935. I. 1101 ref. Arbeit. (J. Amer. Water Works Ass. 26. 1222—33. Sept. 1934. Philadelphia, Pa.) MANZ.

J. E. Lyles, *Herstellung, Verwendung und Kontrolle der Säure im Wasserwerk in Tampa*. Die zur Entfärbung des W. neben einer Mindestmenge Alaun verwendete schweflige Säure wird im W.-Werk durch Verbrennung von S, Reinigen der SO<sub>2</sub> u. Absorption in einem Koksturm mit 90% Ausbeute gewonnen. (J. Amer. Water Works Ass. 26. 1214—18. Sept. 1934. Tampa, Fla.) MANZ.

Joseph P. Schwada, *Das Problem der Wasserreinigung in Milwaukee*. Überblick über die Vorarbeiten zur Errichtung einer Klär- u. Filteranlage an Stelle der seit 1915 eingeführten ausschließlichen Chlorung des Michiganseewassers. (J. Amer. Water Works Ass. 26. 1450—91. Okt. 1934. Milwaukee, Wis.) MANZ.

O. Vollmar, *Das Überschußkalkreinigungsverfahren*. Das in seiner Beschaffenheit verschlechterte uferfiltrierte Elbgrundwasser im Wasserwerk Tolkewitz wird belüftet mit Zusatz von 80 g/cbm CaO 1 Stde. geklärt u. mit 12—13 m/h gefiltert, dabei von 32 auf 6 mg/l Pt entfärbt. Zur Geschmacksverbesserung ist ein Zusatz von 2 mg/l aktivierter Kohle erforderlich. (Gas- u. Wasserfach 77. 773—79. 10/11. 1934. Dresden.) MANZ.

R. A. Irwin, *Beseitigung des Geschmacks bei der Wasserversorgung*. (Vgl. C. 1934. II. 817.) (J. Amer. Water Works Ass. 26. 1202—13. Sept. 1934. Ontario, Canada, Dept. of Health.) MANZ.

Frank E. Hale, *Rohrkorrosionsversuche mit der Catskillversorgung der Stadt New York*. Die Bindung der freien CO<sub>2</sub> durch alkal. Zusätze zum sehr weichen W. der Catskill-Leitung verhütet in Kaltwasserleitungen zwar rostrübes W., aber nicht O-Schwund, der nur durch Na-Silicat, aber auf Kosten starker Inkrustation vermindert wird. Nur in galvanisierten Leitungen nimmt O-Schwund rasch ab. (J. Amer. Water Works Ass. 26. 1315—47. Okt. 1934. New York, N. Y., Dept. of Water Supply.) MANZ.

Franz X. Mayer, *Wiener Hochquellwasser und Bleirohre (Weichblei und Leichtblei)*. Das Wiener Hochquellwasser stellt mit einerseits 8° Härte, p<sub>H</sub> = 7,9, geringem Cl- u. SO<sub>4</sub>-Geh. andererseits 1,8 mg/l überschüssiger freier CO<sub>2</sub> u. voller O-Sättigung einen Grenzfall hinsichtlich Pb-Lsg. dar, wobei die Pb-Menge bei neuen Rohren rasch von ca. 1,0 mg/l auf 0,3 mg/l sinkt, aber auch in sehr alten Rohren noch merklich bleibt. Rohre mit geringer Zulegierung von Sb, Cd, Sn u. Na zeigten hinsichtlich Bleilsg. gleiche Beständigkeit wie Weichbleirohre; Sb ging nicht, Cd bei ungeschwefelten Rohren nur anfangs in Lsg. Schwefeln der Rohre erhöht u. verlängert Cd-Löslichkeit. Erdung von Rundfunkgeräten an Bleiwasserleitungen erzeugte keine verstärkte Innenkorrosion. (Abh. Gesamtgebiete Hyg. Heft 16. 1—39. 1934. Wien, Univ.) MANZ.

Konrad Weiss, *Das Reinigen von Kondensatorrohren*. Die Beseitigung des Steins aus den Kondensatorrohren mit HCl 1,19, 1:4 mit W. verd., ergab niedrigere Reinigungskosten u. kürzere Reinigungsdauer u. metall. reinen Kondensator mit 1—2° Temp.-Differenz zwischen Kondensat u. Kühlwasser-Austrittstemp. gegenüber 5—7° bei mechan. Reinigung. (Wärme 58. 9—11. 5/1. 1935. Erfurt.) MANZ.

George S. Irving, *Probleme der Kesselspeisewasserreinigung mit besonderer Berücksichtigung der Kolloidbehandlung*. Durch Verwendung von salzreichem, hartem Grubenwasser werden bei Kesselspeiserdichten über 3,4° Bé u. Drucken von 4—6 at Kesselsteine von polyhalitähnlicher Zus. gebildet, die zu 55—62% in h. W. l. sind. Bei Kesseln, die zum Schäumen neigen, soll die Natronzahl nicht über 800 gesteigert werden. Die Verwendung von Kolloiden im Kessel beruht auf Schutzkolloidwrkg. oder auf der Bldg. kolloider wasserhaltiger Gelverbb. mit Kalksalzen; sie ist nur unter Berück-



sichtigung aller Verhältnisse durchführbar. (J. Soc. chem. Ind., Chem. & Ind. 53. 633—38. 652—56. 27/7. 1934.)

MANZ.

**Hugo Hermann**, *Die Lösungen der Gase in Wasser*. Berechnungen über Entgasungsvorgänge lassen sich mit Tafeln über Gewichtsmengen übersichtlicher durchführen als mit Absorptionzahlen, was an Beispielen erläutert wird. (Wärme 57. 615—17. 22/9. 1934. Aussig.)

MANZ.

**Freitag**, *Entölung von Kondenswasser mit Aktivkohlen*. Inhaltsgleich mit der im C. 1934. II. 993. 1935. I. 1101 ref. Arbeit. (Melliands Textilber. 15. 583—84. Dez. 1934.)

MANZ.

**M. C. Schwartz**, *Colorimetrische Bestimmung der Kieselsäure im Kesselwasser*. Die Silicomolybdatfärbung erreicht bei einer HCl-Konz. entsprechend  $p_H = 1,1$  u. bei einer Molybdatkonz. entsprechend 4 g/l Ammonmolybdat größte Intensität, die 30 Min. bestehen bleibt. Phosphorsäure wird bei  $p_H = 9,5$ —10,5 vollständig gefällt ohne Verlust an  $SiO_2$ ;  $Fe^{+++}$  stört durch Abschwächung der Färbung, Aluminat durch Ausfällung von  $SiO_2$ . Verf.-Vorschrift: Man setzt zu 110 cem Kesselwasser 50 cem Pufferlsg. (6 Vol. Teile einer Lsg. von 12,40 g Borsäure u. 100 cem 1-n. NaOH auf 1 l u. 4 Vol. Teile 0,1-n. NaOH), 2 cem molare  $CaCl_2$ -Lsg., rührt kräftig durch, filtriert nach 1 besser 2 Std., setzt zu 50 cem Filtrat 2 cem 10%ig. Ammonmolybdatlsg., 1 cem HCl-Lsg. (3 + 2) u. vergleicht nach 15 Min. Färbung mit Vergleichslsgg. (Ind. Engng. Chem., Analyt. Edit. 6. 364—67. 15/9. 1934. Baton Rouge, La.)

MANZ.

**A. Engelhardt**, *Zur Phenolbestimmung in Wasser und Abwasser*. Hinweis auf das für die Kontrolle von Entphenolungsanlagen für Gaswasser verwendete Unters.-Verf. von KRES (C. 1930. II. 3674) in Ergänzung der Darlegungen von MEINCK u. HORN (vgl. C. 1934. II. 3293) über die Beurteilung phenolhaltiger Abwässer im allgemeinen. Entgegnung von Meink u. Horn. (Angew. Chem. 47. 763. 10/11. 1934. Frankfurt a. M.)

MANZ.

**Graham Fisher**, *Notwendigkeit ständiger Überwachung der Wasserreinigung für Appreturanstalten*. Bis zu 2,8° hartes W. ist nach Klärung mit Tonerdesalzen u. nachträglicher  $p_H$ -Korrektur mit Soda, Natriumsilicat oder -phosphat für Appreturzwecke geeignet. (Text. Wld. 84. 2020—21. Okt. 1934.)

MANZ.

## V. Anorganische Industrie.

**Ernst Berl**, *Drucksynthese als Möglichkeit der Schwefelsäurefabrikation*. (Vgl. C. 1934. I. 746 u. früher.) Durch die früheren Unters. war festgestellt worden, daß die Bldg. der violetten Säure beim Kammerverf. durch Druck begünstigt wird. Die wesentlichste Rolle bei der  $H_2SO_4$ -Darst. nach dem Kammerverf. schreibt Vf. der Nitrosylschwefelsäure zu, die aus der violetten Säure sehr leicht gebildet wird u., in 57,5%ig.  $H_2SO_4$  gel., einen wertvollen Katalysator für die Oxydation techn. Röstgase darstellt. Dagegen wirkt  $HNO_3$  nicht als Katalysator. Die N-Verluste bei Einführung hochoxydierter Gase in den Gay-Lussac lassen sich auf unvollständige Umwandlung in  $SO_5NH + HNO_3$  zurückführen. Durch Druckanwendung wird die Bldg. des relativ langsam wieder zu oxydierenden NO zurückgedrängt. Verss. bestätigen, daß die  $H_2SO_4$ -Ausbeute in der Vol.- u. Zeiteinheit dem Quadrat des Druckes proportional ist. Schwierig ist dabei nur die Abführung u. Ausnutzung der hohen Rk.-Wärme, die nach Lsg. gewisser Konstruktionsprobleme eventl. zur Konz. der Säure verwendet werden kann. Die Kompressionsenergie kann bei der Entspannung der aus dem Gay-Lussac austretenden Gase zu 40% wiedergewonnen werden. Bei Verwendung von Elektrolyt- $O_2$  erscheint eine Kombination von  $H_2SO_4$ - u.  $NH_3$ -Fabrikation zweckmäßig. Vf. nimmt an, daß in Zukunft dem letzten Turm des Oleumabsorptionssystems der Kontakt- $H_2SO_4$ -Fabrikation billige Kammer- $H_2SO_4$  aus dem Druckverf. zugegeben werden wird. (Chem. metallurg. Engng. 41. 571—75. Nov. 1934. Pittsburgh, Pa., Carnegie-Inst. of Technology.)

R. K. MÜLLER.

**Paul D. V. Manning**, *Amerikanische Jodindustrie*. Überblick über die  $J_2$ -Gewinnung in Californien, ihr Verf. u. ihre wirtschaftliche Entw. (Chem. metallurg. Engng. 41. 568—70. Nov. 1934.)

R. K. MÜLLER.

**Antoni Likiernik**, *Neuere Methoden zum Aufschließen von Phosphoriten mittels Säuren*. Übersicht. (Przemysl Chem. 18. 146—51. 1934.)

SCHÖNFELD.

**A. V. Petar und C. N. Gerry**, *Arsenik*. Gewinnung in U. S. A., Verwendung in der Schädlingsbekämpfung. Wirtschaftsbericht. (U. S. Dep. Interior. Bur. Mines. Minerals Yearbook 1934. 487—93.)

PANGRITZ.



**Joh. Hårdén**, „*Silicagel*“. Ein neues hochwertiges Adsorptionsmaterial. Beispiele für die Anwendungsmöglichkeiten von SiO<sub>2</sub>-Gel. (Tekn. Tidskr. 64. Kemi. 89—91. 8/12. 1934.) R. K. MÜLLER.

**K. I. Ssyskow**, Zur Frage der Aktivierung von Moskauer Rußkohlen. Die bei 850° durch Einw. von W.-Dampf (3—4 Stdn.) u. CO<sub>2</sub> (1—2 Stdn. unter Abkühlung) erhaltenen Aktivkohlen mit ca. 60% Asche wurden auf ihre Adsorptionsfähigkeit gegenüber Jodlsgg., Bzl. in Leuchtgas u. Cl<sub>2</sub> bzw. CCl<sub>3</sub>NO<sub>2</sub> in Luft untersucht. Der Koeff. der Schutzwrkg. in Min./cm K = (a S/V C<sub>0</sub>) (a = stat. Aktivität, S = Querschnitt der Schicht in qcm, C<sub>0</sub> = Konz. der Gaskampfstoffe in mg/l) war für Cl ziemlich hoch. (Kriegschem. [russ.: Wojennaja Chimija] 1934. Nr. 4. 4—5. Juli/Aug.) BERSIN.

**A. G. Baitschikow**, Über die Regenerierung von aktivierten Kohlen in der Jod-industrie. Es werden die Möglichkeiten der Regenerierung von mit J beladener akt. Kohle mit Lsgg. von Fe-Salzen, Na<sub>2</sub>SO<sub>3</sub>, NaOH u. Soda besprochen. Die beiden letzteren Methoden werden besonders empfohlen u. näher beschrieben. Zur Neuaktivierung der verbrauchten akt. Kohle mit W.-Dampf wird die Temp. von 700° u. Nachbehandlung mit HCl + W. empfohlen; die dabei stattfindenden Rkk. werden erörtert. Skizze des Regenerationsofens ist beigefügt. (J. chem. Ind. [russ.: Shurnal chimitscheskoi Promyschlenosti] 10 (1934). Nr. 7. 52—59. Juli. Baku, Zentr. Experim. Lab. „Asjod“.) BAYER.

**Rinnosuke Yoshimura**, Untersuchungen über den Katalysator für die Darstellung von Wasserstoff mit Hilfe der Wassergasreaktion. XVI. Über die Aktivatorwirkung von Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> in Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Katalysatoren. (XV. vgl. C. 1934. II. 2726.) Auf Grund der bisherigen Unters. erklärt Vf. die aktivierende Wrkg. von Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> auf den Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Katalysator damit, daß Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> zwischen feinen Teilchen des im Verlaufe der Wassergasrk. gebildeten Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> gleichförmig verteilt wird, nachdem die zur Mischkristallbildg. befähigten Oxyde Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> u. Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> zunächst eine feste Lsg. gebildet hatten. Während bei reinem Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> die Aktivität oberhalb 700° durch Austausch der Lagen zwischen den katalyt. wirksamen ungesätt. Atomen an den Ecken u. Winkeln der Krystalle abnimmt, wird dieser Austausch durch Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, das eine unmittelbare Berührung der feinen Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>-Krystalle verhindert, unmöglich gemacht. Außerdem wird festgestellt, daß die aus Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Gemisch erhaltenen Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>-Krystalle feiner sind als die aus reinem Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> erhaltenen. (J. Soc. chem. Ind., Japan [Suppl.] 37. 350 B. Juli 1934. [Nach engl. Ausz. ref.]) R. K. MÜLLER.

**Ernst Rothelius**, Über die Kaliproduktion in den Vereinigten Staaten. Überblick. (Tekn. Tidskr. 64. Kemi. 91—93. 8/12. 1934.) R. K. MÜLLER.

**A. A. Wesselowski**, Beitrag zum Problem der Gewinnung von Kalisulfat durch die Einwirkung von Schwefelsäure auf Chlorkali. Durch Behandeln von Solikamsker Carnallit mit H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> wird ein Gemisch von 26,45% K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, 36,00% MgSO<sub>4</sub> u. 37,55% Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> erhalten. Bei der Behandlung mit der zur Lsg. des Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> erforderlichen W.-Menge (Diagramm) verbleibt ein Rückstand von 83% K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, 17% MgSO<sub>4</sub>. der 68% des ursprünglichen K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> enthält. Durch die bekannte Umsetzung mit KCl kann hoch-%ig. K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> erzeugt werden. Bei Abkühlung der Löselaug auf +10—11° wird ein niedrig-%ig. Sulfat erhalten, das für die Glasindustrie brauchbar sein soll. Die Laug wird nach entsprechender Verdünnung zum Lösen mit verwendet, wodurch die K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>-Ausbringung auf 78,7% steigt. (Kali [russ.: Kalii] 3. Nr. 6. 39—40. Aug. 1934.) BAYER.

—, *Calciumnitrat*. Bericht über erprobte techn. Herst.-Verf. (G. Chimici 23. 295—99. 1934.) GRIMME.

**C. E. Julihn**, Bauxit und Aluminium. Wirtschaftliche Zusammenstellung über Gewinnung, Verarbeitung, Verbrauch u. a. in den U. S. A. (U. S. Dep. Interior. Bur. Mines. Minerals Yearbook 1934. 367—84.) PANGRITZ.

—, *Die Bauxite von Französisch-Westafrika*. Beschreibung der Vorkk. u. Analysen (68,5—75,9% Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 1—9,6% SiO<sub>2</sub>). Die Vorkk. sind an sich abbauwürdig, aber schwer zugänglich. (Ind. chimique 21. 810—11. Nov. 1934.) R. K. MÜLLER.

**László Putnoky** und **Béla Bobest**, Angaben zur Aufschließung eisenreicher (ungarischer) Bauxite mittels Kalk. Eisenreicher ungar. Bauxit (59,0% Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 21,6% Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) wurde mit möglichst wenig Kalk bei höheren Temp. (bis zu 200°) bzw. Drucken (bis zu ca. 20 at) aufgeschlossen, mit Sodalsg. extrahiert u. glatt filtriert. Sämtliche Verss. bestätigen SEAILLES Ergebnisse (C. 1930. I. 1988), wonach der Kalkaufschluß ausschließlich unter Bldg. von Tricalciumaluminat vor sich geht u. so auf je 1 Mol. Tonerde im Bauxit mindestens 3 Moll. CaO zum Aufschluß angewendet



werden müssen. Demzufolge enthält der nach Filtration gewonnene Rückstand so viel  $\text{CaCO}_3$ , daß seine hüttenmänn. Verwertung zur Eisengewinnung selbst nach Mischen mit reicheren Eisenerzen als aussichtslos scheint. (Math. nat. Anz. ung. Akad. Wiss. 50. 497—506. 1934. Budapest, Techn. Hochsch. [Orig.: ung.; Ausz.: dtsh.]) SAIL.

## VI. Silicatchemie. Baustoffe.

**H. Lang**, *Das Naßemaillieren von Gußeisen*. Beschreibung der Verff. zur Emailierung von Gußeisen auf nassem Wege. Es werden angegeben die Verff. mit Frittegrund, Schmelzgrund, Wassergrund u. das ohne Grundemail. (Glashütte 65. 8—11. 5/1. 1935.) LÖFFLER.

**N. H. Oakley-Evans**, *Emaillieren von Eisen*. Emailfehler, wie Kupferköpfe, Fischschuppen, Aufkochblasen werden besprochen. Die typ. Zus. eines gut emailierfähigen Eisens wird angegeben u. die mechan. Daten, wie Streckfähigkeit etc. (Heat Treat. Forg. 20. 600—604. Dez. 1934.) LÖFFLER.

**Richard Aldinger**, *Über das Abspringen der Emailränder*. Das Abspringen des Emails an den Rändern tritt meist auf, wenn der Unterschied in der Ausdehnung zwischen Email u. Eisen zu groß ist. Auch einige Arbeitsfehler können bei richtigem Ausdehnungsverhältnis diese Erscheinung beeinflussen. (Keram. Rdsch. Kunstkeramik, Feinkeramik, Glas, Email 43. 25—28. 17/1. 1935.) LÖFFLER.

**Vielhaber**, *Email aus Email*. Beim Verschrotten von emailliertem Eisen abfallendes Email kann für farbiges Email wieder verwendet werden, um die Borsäure u. die Haftoxyde nutzbar zu machen. Die Ausdehnung muß korrigiert werden, wofür Beispiele gegeben werden. (Emailwaren-Ind. 11. 419—20. 19/12. 1934.) LÖFFLER.

**Zschacke**, *Die Boraxfrage bei der Herstellung von Emails und Glasuren*.  $\text{B}_2\text{O}_3$  dient dazu, die Ausdehnung der Emailen u. Glasuren herabzusetzen u. die Schmelzbarkeit zu erhöhen, ohne die hydrolyt. Angreifbarkeit zu verschlechtern. Diese drei Eigg. gemeinsam kann kein anderes Oxyd mit sich bringen, so daß es nur schwer möglich ist,  $\text{B}_2\text{O}_3$  restlos aus den Versätzen zu entfernen. (Keram. Rdsch. Kunstkeramik, Feinkeramik, Glas, Email 42. 644—45. 27/12. 1934.) LÖFFLER.

**Richard Aldinger**, *Ersatz der Borsäure im Email*. Borsäure ist vorwiegend als Flußmittel im Email enthalten. Theoret. könnte man daher an ihrer Stelle Alkalien. Bariumoxyd, Flußspat, Kryolith,  $\text{Na}_2\text{SiF}_6$ ,  $\text{PbO}$ ,  $\text{ZnO}$ , Natriumphosphat u. niedrig schm. Glasmehl anwenden. Das Ausdehnungsverh. darf unter diesen Veränderungen nicht leiden. Es werden einige Beispiele gegeben, wie der Boraxanteil am Gemenge verringert werden kann. (Glashütte 65. 31—32. 35. 19/1. 1935.) LÖFFLER.

**Vielhaber**, *Vergleichende Versuche mit Zinkoxyd*. Zinkoxyd dient als Flußmittel mit geringer Ausdehnungszahl. An zwei verschiedenen Emailen wurden 4 Proben  $\text{ZnO}$  darauf untersucht, ob sie den Granalien oder der Decke eine besondere Nuance erteilen. Die Güte von  $\text{ZnO}$  kann nur an Hand eines kleinen Betriebsvers. beurteilt werden. (Emailwaren-Ind. 11. 409—10. 13/12. 1934.) LÖFFLER.

**Vielhaber**, *Farboxyde*. Es werden Herst.- u. Verwendungsvorschriften für die gebräuchlichsten Emailfarben, wie sie bei Geschirr- u. Majolikaemailierung angewandt werden, gegeben u. ihre Wrkg. erklärt. (Emailwaren-Ind. 12. 19—22. 17/1. 1935.) LÖFFLER.

**W. H. Keesom** und **Dobieslaw W. Doborzyński**, *Messungen der thermischen Ausdehnung von Jenaer Thermometerglas 2954<sup>III</sup> mit Hilfe eines Vertikalkomparators*. Mit Gasthermometern aus Jenaer Glas 16<sup>III</sup> u. 59<sup>III</sup> hatte man in Leiden u. Charlottenburg verschiedene Druckkoeff. von He gefunden. An die Stelle von 59<sup>III</sup> tritt 2954<sup>III</sup>. Vff. messen zwischen +100 u. —253° nach AGT u. KAM. ONNES mit dem Vertikalkomparator. Die auf 500° erhitze dünne, 1 m lange Glasröhre wird langsam gekühlt. Zwischen 0 u. 100° ist der mittlere lineare Ausdehnungskoeff. pro Grad  $61,58 \cdot 10^{-7}$ . Für das Intervall +100 bis —253° wird eine fünfgliedrige Exponentialformel gegeben. Vgl. auch nachst. Ref. (Physica 1. 1085—88. Okt./Nov. 1934. Leiden, Kamerling Onnes Lab. Comm.-No. 234 a.) W. A. ROTH.

**W. H. Keesom** und **Dobieslaw W. Doborzyński**, *Messungen der thermischen Ausdehnung von Jenaer Glas 2954<sup>III</sup> bis hinunter zu 4° K nach der interferometrischen Methode*. (Vgl. vorst. Ref.) Mit FIZEAU-ABBES Interferometermethode kann man bis zu den tiefsten Temp. messen u. entscheiden, ob die Ausdehnung nach allen Richtungen gleich ist. Es wird absol. u. gegen Quarzglas gemessen. Die techn. Einzelheiten müssen im Original eingesehen werden. Gemessen wird mit zwei He- u. zwei Hg-Linien in



Rot, Gelb u. Grün (Fehlergrenze  $5 \cdot 10^{-6}$  mm). Zwischen  $-183$  u.  $-253^{\circ}$  verhalten sich getempertes u. nicht getempertes Glas etwas verschieden, ebenso dünn- u. dickwandiges Glas zwischen  $0$  u.  $100^{\circ}$  [für dickwandiges wird der therm. Ausdehnungskoeff. zu  $(59,2 \pm 0,3) \cdot 10^{-7}$  pro Grad gefunden]. Vgl. vorst. Ref. Für die absol. Messungen wird ein getemperter Glasring benutzt [zwischen  $0$  u.  $100^{\circ}$  ( $60,53 \pm 0,2$ )  $\cdot 10^{-7}$  pro Grad]. Eine viergliedrige Formel wird aufgestellt, die gegen die im vorst. Ref. erwähnte um  $2-5\%$  kleinere Werte gibt. Die therm. Ausdehnung von Quarzglas wird berechnet. Trotz der anomalen Ausdehnung bei ca.  $-80^{\circ}$  u. verhältnismäßig großen unterhalb  $-200^{\circ}$  scheint sie bei noch tieferen Temp. wieder kleiner zu werden, entsprechend NERNST'S Theorem. — Die kleinen Unterschiede in verschiedenen u. verschieden behandelten Stücken 2954<sup>III</sup>-Glas scheinen real zu sein. (Physica 1. 1089 bis 1102. Okt./Nov. 1934. Leiden, Kamerling Onnes Lab. Comm.-No. 234 b.) W. A. ROTH.

**P. P. Budnikoff** und **M. P. Jukoff**, *Portlandzement und Schwefelsäure aus Gips und Ton*. Die Wärmebilanz einer Anlage für die gleichzeitige Fabrikation von Portlandzement u.  $H_2SO_4$  aus Gips u. Ton wird aufgestellt. Der Brennstoffbedarf wurde für eine Kohle mit einem Heizwert (trocken) von 7156 zu 26,0% errechnet, bezogen auf das Gewicht des Klinkers. In dem angeführten Beispiel enthalten die Abgase 7,11 Vol.-%  $SO_2$ . (Tonind.-Ztg. 59. 65—67. 17/1. 1935.) ELSNER v. GRONOW.

**Shoichiro Nagai** und **Toyotaro Yoshiura**, *Untersuchungen über den Einfluß der Fluoride auf die thermische Synthese der Calciumaluminat*. I. Durch Zusatz von 1%  $CaF_2$  wird die Bildungstemp. des  $3 CaO \cdot Al_2O_3$  um etwa  $150-200^{\circ}$  herabgesetzt. Das  $CaF_2$  verdampfte bei hohen Temp. leichter, als wenn es zur Erleichterung der Bldg. der Kalksilicate zugesetzt wurde. (J. Soc. chem. Ind., Japan [Suppl.] 37. 693B bis 695B. Nov. 1934. [Nach engl. Ausz. ref.]) ELSNER v. GRONOW.

**W. W. Duecker**, *Säurebeständige Zemente. Neue Untersuchung über Schwefel-Sandmischungen*. Aus dem ersten säurefesten Schwefelkitt von BACON u. DAVIS (Trans. Inst. Amer. Chem. Eng. 1920—21) mit 60 Gew.-% Sandgeh. sind im Laufe der Jahre neue Mischungen mit ca. 54% S u. Zusätzen, z. B. gemahlenes Porzellan, Bitumen, Metallsulfid,  $NH_4Cl$  u. Eisenfeile, entwickelt worden, deren Festigkeit bei ca. 80 kg/qcm u. Ausdehnungskoeff. bei  $4 \cdot 10^{-5}$  liegt. Die Körnung des Zuschlagstoffes (Sand) soll ähnlich wie beim Beton zu einem Hohraumminimum führen. Zur Verbesserung der Verarbeitbarkeit wird der S-Geh. bis auf 70% gesteigert u. bis zu 5% C hinzugefügt, wodurch die Festigkeit bis um ca. 60% gesteigert werden kann. Durch Lösen von Arsen- u. Phosphorsulfiden, sowie organ. Sulfide kann die Raumbeständigkeit der Schwefelkitt erhöht u. die Verarbeitbarkeit verbessert werden. Die S-haltigen Zemente sind bis zu  $94^{\circ}$  verwendbar. (Chem. Trade J. chem. Engr. 95. 407—08. 7/12. 1934. Pittsburgh, Mellon Inst. of Ind. Res.) ELSNER v. GRONOW.

**Werner W. Duecker**, *Beimengungen veredeln Schwefelzemente*. Reiner, geschmolzener Schwefel wird gelegentlich als Mörtel verwendet, auch gelegentlich in Mischung mit Sand. Am günstigsten ist ein Mischungsverhältnis Schwefel : Sand = 2 : 3. Verarbeitbarkeit u. Festigkeit der Schwefelzemente steigen bei Zusatz von bis 5% Ruß, besonders wenn schwefelreiche Mörtel vorliegen. Infolge der Abhängigkeit der Eigg. des S von Wärmevorgeschichte u. Wärmebehandlung zeigt sich häufig ein starkes Nachlassen der Festigkeit mit der Zeit, das durch ein Thikol genanntes Mittel verhindert werden soll. Phosphor- u. Arsensulfide bewirken eine Stabilisierung der Molekülaggregationen im Schwefel, durch organ. Sulfide kann man außerdem die Plastizität verändern. Schwefelzemente sind infolge ihrer chem. Widerstandsfähigkeit für viele Zwecke unentbehrlich. (Chem. metallurg. Engng. 41. 583—86. Okt. 1934. Pittsburgh, Pa., Mellon Institut für Industrieforsch.) ELSNER v. GRONOW.

**Wilhelm Stoy**, *Normenfestigkeit und Betonfestigkeit*. Für 35 Zemente, darunter auch Schmelzzemente u. schlackenhaltige Zemente, wird die Normendruckfestigkeit nach 7 bzw. 27 Tagen mit Betonfestigkeiten an Mörteln mit verschiedenem Wasserzementfaktor verglichen. In vielen Fällen sind die Betonfestigkeiten nicht aus den Normenfestigkeiten erkennbar. Unter langem Lagern des Zements litt die Betonfestigkeit stärker als die Normenfestigkeit. Die zu erwartende Betondruckfestigkeit in Prozenten der Normenfestigkeit wird um so höher ausfallen, je höher die Normenfestigkeit an sich ist. (Beton u. Eisen 34. 31—34. 20/1. 1935.) ELSNER v. GRONOW.

**H. F. Clemmer**, *Zusätzlicher Gebrauch von Calciumchlorid steigert die Frühfestigkeit*. Die bekannte Bindezeitverkürzung u. Erhöhung der Frühfestigkeit durch Zusatz von  $CaCl_2$  wird erneut zahlenmäßig belegt u. Vorschriften für die Baupraxis werden mitgeteilt. (Concrete, Cement Mill Edit. 42. Nr. 12. 10—12. 28—29. Dez. 1934.) v. GRON.



**C. R. Platzmann**, *Mörteldichtungsmittel*. Für die Mörteldichtung kommen neben reinen Schmierseifen, die die Festigkeit stark herabsetzen, Zusätze von Alkalisilicaten, Kalktonerdeseifen u. Abbauprodukten von Eiweißstoffen in Frage. (Tonind.-Ztg. 59, 53—54. 14/1. 1935.)

ELSNER v. GRONOW.

**K. H. Borchard**, *Zur Frage der Flaschenprüfung*. Beschreibung des vom Vf. konstruierten App. zur Prüfung von Flaschen auf Druckfestigkeit. Er besteht im Prinzip aus einer Schraubenspindel, die in die mit W. gefüllte Flasche eintaucht u. bei weiterem Hineindreihen die Drucksteigerung bewirkt. Ihre Verb. mit der Flasche wird durch eine Universaleinspannvorr. bewirkt, die auf alle gangbaren Flaschen paßt. Der Druck wird mittels eines Manometers abgelesen. Mit dem App. sind Kurz- u. Dauerprüfungen möglich. Für Dauerprüfungen empfiehlt sich eine Prüfzeit von nicht unter 10 Min.; andererseits braucht sie nicht über 60 Min. ausgedehnt zu werden, da die Wahrscheinlichkeit eines Bruches nach 60 Min. nur noch 4% beträgt. (Sprechsaal Keramik, Glas, Email 67, 576—77. 20/9. 1934. Porta Westfalica.) RÖLL.

**P. W. Danckwortt und E. Jürgens**, *Die Durchlässigkeit von Gläsern für ultravioleues Licht gemessen am Fluoreszenzschirm*. Die Durchlässigkeit von Gläsern für UV läßt sich bequem bestimmen, indem man ein Linienspektrum im UV auf einem Fluoreszenzschirm entwirft u. diesen photographiert. Als Lichtquelle dient am besten eine Hg-Dampflampe; einen nicht nachleuchtenden Fluoreszenzschirm stellt man sich her durch Tränken eines saugfähigen Kartons mit einer Lsg. von 2,5 g Fluorescein in 250 ccm Glycerin + 250 ccm  $\frac{1}{10}$ -n. NaOH. Die zu prüfenden Gläser werden einfach in den Strahlengang der Hg-Dampflampe gebracht. (Arch. Pharmaz. Ber. dtsh. pharmaz. Ges. 272, 713—15. Juni 1934. Hannover, Tierärztl. Hochsch.) RÖLL.

**Vieri Severi**, *Die Prüfung der Zemente an normalen Mischungen*. Vf. tritt dafür ein, die Druckfestigkeitsproben am n. Gemisch auszuführen u. bespricht die Vorteile dieses Verf. (Cemento armato. Ind. Cemento 31. Teil II. 113—14. Nov. 1934.) R. K. MÜ.

—, *Betonkontrolle bei einem Wasserwerk*. Kurzer Bericht über eine Baustoffkontrolle. (Engng. Contract Rec. 48, 1038—39. 12/12. 1934.) E. v. GRONOW.

**Mühlig-Union Glasindustrie A.-G.**, Teplitz-Schönau, Tschechoslowakische Republik, *Verhinderung des Blindwerdens oder des Abstehens von Flachglas jeder Art*, dad. gek., daß ein mit alkalibindenden Mitteln behandelter Träger bei n. Temp. um das zu schützende Glas oder zwischen die zu schützenden Platten gelegt wird. Als Träger dienen z. B. Asbest, Textilien, Papier, Sägespäne oder andere pulverartige Massen. Zur Herst. der Lsg. nimmt man z. B. 100 g FeSO<sub>4</sub> auf 1 l W. Andere geeignete Stoffe sind CuSO<sub>4</sub>, Citronen- oder Borsäure. Vgl. Schwed. P. 80 607; C. 1934. II. 3423. (D. R. P. 605 436 Kl. 32b vom 9/4. 1932, ausg. 10/11. 1934.) M. F. MÜ.

**J. Pipis und St. Lang**, Ungarn, *Herstellung widerstandsfähiger Gegenstände aus Ton*. Dem Ton mischt man 15—25% Asbest zu. Die Gegenstände können nach erfolgtem Brennen auch mit einer Porzellanmasse überzogen werden. (Ung. P. 108 896 vom 18/3. 1933, ausg. 16/3. 1934.)

KÖNIG.

**Ceramic Products Co.**, übert. von: **Stuart M. Phelps**, Pittsburgh, Pa., V. St. A., *Herstellung keramischer Formlinge von geringer Wärmeausdehnung*. 60 (Teile) gepulvertor Cordierit werden mit 15 SiC-Pulver u. 25 einer Tonmischung, welche noch organ. Faserstoffe enthält, vermennt, worauf die M. geformt u. gebrannt wird. Der poröse Formling wird dann mit Pech oder Asphalt imprägniert. (A. P. 1 978 691 vom 4/2. 1933, ausg. 30/10. 1934.)

HOFFMANN.

**S. C. G. Ekelund**, Guldsmedshyttan, Schweden, *Gewinnung von Tonerdezement und Generatorgas mit niedrigem Schwefelgehalt und einer Temperatur von wenigstens 900°*. Gebrannter Kalk u. calc. Bauxit werden nach Mischen mit feinkörnigem Brennstoff u. Überführung in Brikettform in einem mit Abzapfung der fl. Schlacke arbeitenden Gasgenerator, dessen Gebläseluft eine Temp. von wenigstens 400° aufweist, geschmolzen. Der in den Briketten enthaltene Brennstoff wird auf diese Weise vergast, während die Bauxit, Kalk u. Brennstoffasche enthaltende Schlacke nach dem Mahlen den fertigen Zement bildet. (Schwed. P. 81 694 vom 8/8. 1931, ausg. 9/10. 1934.) DREWS.

**American Cyanamid Co.**, New York, N. Y., übert. von: **Waldemar C. Hansen**, Westfield, N. J., V. St. A., *Herstellung von leicht gefärbtem „Keenes Zement“ aus eisenhaltigem Rohgips*. Das Fe wird nach dem Entwässern des Rohgipses in farblose Fe-Verbb. übergeführt. Dies gelingt durch Erhitzen der Fe-haltigen M. in Ggw. geringer Mengen (1—3%) von (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, (NH<sub>4</sub>)<sub>3</sub>AsO<sub>4</sub>, (NH<sub>4</sub>)<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>, H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> oder H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. (A. P. 1 972 888 vom 19/1. 1932, ausg. 11/9. 1934.)

HOFFMANN.



**Vitrefrac Corp.**, übert. von: **Thomas S. Curtis**, Huntington Park, Cal., V. St. A., *Herstellung von amorphem Mullit*. Mullit wird geschmolzen u. plötzlich abgekühlt. (A. P. 1 973 408 vom 30/7. 1928, ausg. 11/9. 1934.) **HOFFMANN.**

**Lewis F. Harding**, übert. von: **Chester S. Hathaway**, Middleboro, Mass., V. St. A., *Wasserabweisende Überzugsmasse*, bestehend aus 376 (Teilen) Portlandzement, 55 „drip oil“ (d. i. ein bei der Leuchtgasherst. anfallendes Abfallprod.) u. 10 eines Trockenmittels, wie Manganresinat. (A. P. 1 956 442 vom 5/11. 1930, ausg. 24/4. 1934.) **HOFFMANN.**

**Lakka ja Eristysteollisuus Osakeyhtiö**, Helsingfors, Finnland, *Isolierstoffe für Bauzwecke*. Bitumenpech u. Bzn., Petroleum, Naphtha o. dgl. werden mit Füllstoffen, wie Sägespäne, Lederstaub, Kieselgur oder Asbest vermischt. Vor dem Zusammenfügen dieser Stoffe wird das Bitumenpech 100—400° über seinen F. erhitzt. (Finn. P. 16 016 vom 1/2. 1933, ausg. 25/10. 1934.) **DREWS.**

**H. Wanner**, Budapest, übert. von: **Helene J. Berendt**, Bremen, *Isoliermasse*, bestehend aus Asbest, weichem kohlen-sauren Kalk u. einem hydraul. Bindemittel. Die M. ist schneidbar, Wärme u. Schall isolierend. (Ung. P. 108 733 vom 5/9. 1932, ausg. 1/3. 1934. D. Prior. 5/9. 1931.) **KÖNIG.**

**Richard Kraft, Gustav Hertel und Josef Tomschik**, Wien, *Herstellung einer unsichtbaren Imprägnierung zum Wasserabweisendmachen von Kunststeinmassen, Verputz, Stuck, Holz o. dgl.* mit Hilfe von in Äther, Aceton, Amylacetat o. dgl. gel. Nitrocellulose oder Celluloid, dad. gek., daß die Flächen oder Gegenstände zur Erzielung einer lediglich die Saugfähigkeit aufhebenden Porenverengung u. Vermeidung eines zusammenhängenden Überzuges mit solchen Legg. durch Streichen, Spritzen oder Tauchen k. behandelt werden, die nicht mehr als 0,5—5% Nitrocellulose oder Celluloid ohne weitere Zusätze als etwa Farbstoffe enthalten. (Oe. P. 138 570 vom 3/8. 1931, ausg. 25/8. 1934.) **HOFFMANN.**

**Hans Metzker**, Wien, *Verputzmasse für Mauern u. dgl.*, bestehend aus Sand, gequetschtem Glas, glasharten Bruchstücken aus Porzellan, Steingut o. dgl. u. einem Bindemittel, wie Kalk. (Oe. P. 138 977 vom 15/3. 1933, ausg. 10/10. 1934.) **HOFFM.**

**Canadian Gypsum Co., Ltd.**, Toronto, Ontario, Canada, übert. von: **George D. King**, Chicago, Ill., V. St. A., *Wandbelagsmasse*, bestehend aus Gips, einem Schaummittel, Karayagummi u. W. (Can. P. 328 825 vom 5/12. 1931, ausg. 27/12. 1932.) **HOFFMANN.**

**George Witty**, Long Island City, und **Otto J. Kalt**, New York, N. Y., V. St. A., *Kunststein*, hergestellt aus einer Mischung aus 30 (Teilen) MgO, 20 calciniertem Bauxit, 50 Sägespänen, 10 Sand u. der zum Abbinden erforderlichen Menge von gel. MgCl<sub>2</sub> u. CaCl<sub>2</sub>. Zur Beschleunigung des Erhärtens kann die verformte M. in eine Lsg. getaucht werden, welche zu gleichen Teilen MgSiF<sub>6</sub> u. K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> enthält. (A. P. 1 974 227 vom 28/9. 1933, ausg. 18/9. 1934.) **HOFFMANN.**

**Herman F. Hoevel**, New York, N. Y., V. St. A., *Herstellung schalldämpfender Wandverkleidungsplatten* durch Verformen eines Gemisches von Korkschröt u. einem leimartigen Bindemittel, wie Casein- oder Hautleim. Die Formlinge werden unter Anwendung von Wärme getrocknet. (A. P. 1 960 440 vom 19/8. 1931, ausg. 29/5. 1934.) **HOFFMANN.**

**Leopold Aschner**, Berlin-Charlottenburg, *Herstellung von Isolierformlingen* aus Strohhäcksel u. anorgan. Bindemitteln, dad. gek., daß a) Häcksel vor der Verformung mit einer Mg-Salzlsg. bis zur Erweichung durchtränkt u. hierauf mit Magnesitpulver vermenget wird, — b) dem Häcksel vor dem Vermischen mit dem Bindemittel Getreidegrannen u. -spelzen zugesetzt werden. (D. R. PP. 579 535 Kl. 80b vom 18/10. 1931, ausg. 21/9. 1934 u. 580 691 Kl. 80b [Zus.-Pat.] vom 17/11. 1931, ausg. 22/9. 1934.) **HOFF.**

**Albin Vitalis Carlson**, Stockholm, *Herstellung von porösen Bau- und Füllstoffen* durch Aufblähen von gasentwickelnde Stoffe enthaltenden Mineralien durch Erhitzen auf die Erweichungstemp. bis zur Gasentw., dad. gek., daß 1. man Gesteine sedimentärer Herkunft mit einem in der Regel etwa 50 Gewichts-% übersteigenden Geh. an Kieselsäure, die zu einem erheblichen Teil aus wirksamer, d. h. gebundener oder hydratisierter Kieselsäure besteht, sowie einen Geh. an Salzen, z. B. Sulfaten, Carbonaten, Ferriten, u. an die Zählf. regelnden Basen, insbesondere Sesquioxiden, bis zum Einsetzen der stoßweisen Gasblg. erhitzt, — 2. man an sich ungeeigneten oder schlecht geeigneten sedimentären Gesteinen durch Zusatz natürlicher oder künstlicher Mineralstoffe den erforderlichen Geh. an wirksamer Kieselsäure u./oder Salzen u./oder Basen verleiht, — Verf. nach 1. in Anwendung auf Alaunschiefer, dad. gek., daß die Erhitzung



in zwei Stufen durchgeführt wird, wobei in der ersten Stufe durch Erhitzen auf etwa 1000° Sulfate gebildet werden, die in der zweiten Stufe durch Erhitzen auf etwa 1300° mit der Kieselsäure unter Gasblgd. zur Rk. gebracht werden. (D. R. P. 603 542 Kl. 80b vom 2/12. 1932, ausg. 3/10. 1934. Schwed. Prior. 19/12. 1931.) HOFFMANN.

„Straba“ Straßenbaubedarfs-Akt.-Ges., Zürich, Herstellung eines pulverigen, bitumenartige Bestandteile enthaltenden hydraulischen Bindemittels nach D. R. P. 600 184, dad. gek., daß 1. anstatt echter bituminöser Bestandteile Öle, Fette, KW-stoffe, sowie im allgemeinen neutrale benzollösliche oder schmelzbare organ. Körper verwendet werden, — 2. die zur Verwendung gelangenden Stoffe weniger als 6%, gerechnet auf das Gewicht des zur Verwendung kommenden hydraul. Bindemittels, betragen. (D. R. P. 604 340 Kl. 80b vom 1/6. 1932, ausg. 19/10. 1934. Zus. zu D. R. P. 600 184; C. 1934. II. 4496.) HOFFMANN.

Giovanni Rodio, Mailand, Gleichmäßige Verfestigung und Dichtung von Erdschichten. Man verwendet eine Silicat-, z. B. Wasserglaslg. u. treibt spätestens gleichzeitig mit ihr noch eine zweite, eine mit dem Silicat langsam reagierende Metallverb. enthaltende wss. Fl., z. B. Kalkmilch, oder CaCO<sub>3</sub>-Aufschlammung u. darauf unter gesteigertem Druck eine mit dem überschüssigen Silicat rasch reagierende wss. Fl., z. B. Lsgg. von Säuren, sauren Salzen, Erdalkali- wie Mg-Salzen ein, die Summe der Stoffe in solchen Mengen anwendend, daß zur Ausfüllung der Hohlräume ausreichende Nd.-Mengen entstehen. Darauf kann man unter jeweils weiter gesteigertem Druck noch eine Zement-suspension oder, bzw. u. noch, eine, gegebenenfalls Elektrolyte enthaltende u. nach geregelter Zeit ausflockende, Tonemulsion nachpressen. Diese Mittel sollen innerhalb der noch nicht erstarrten, vorher eingeführten Rk.-M. Adern bilden bzw. auslocken. Das Silicat u. die damit langsam reagierende Metallverb. können auch in gemeinsamer, gegebenenfalls nach der Vermischung filtrierter, durch geeignete Zusätze oder Konz.-Wahl auf bestimmte Gelbildungszeit eingestellter Lsg. verwendet werden. Die Lsgg. können durch dasselbe Rohr oder durch mehrere Rohre eingeführt werden. (Schwz. P. 169 989 vom 22/6. 1933, ausg. 1/9. 1934. D. Priorr. 18/7. u. 8/11. 1933.) MAAS.

## VII. Agrikulturchemie. Schädlingsbekämpfung.

Brian Lessware, Fischguano. Seine Herstellung, Verwendung und Wert. Bericht über Herst. von Fischguano u. seine Verwendung als organ. Dünger mit guter Nachwrkg. (Fertiliser, Feed. Stuffs Farm Suppl. J. 19. 681—82. 1934.) GRIMME.

J. W. Peiwe und K. A. Januschkowskaja, Die Reaktion von Leinsorten reiner Linie auf die Mineraldüngung und Kalkung. Die Wrkg. der Düngung war von der Flachssorte abhängig. Der Fasergeh. nimmt unter dem Einfluß höherer Düngemittelgaben ab. Der Ölgeh. der Leinsamen ändert sich dagegen nur wenig unter dem Einfluß der Düngung. (Chemisat. socialist. Agric. [russ.: Chimisazija ssozialistischeskogo Semledelija] 1934. 25—32. Juni.) SCHÖNFELD.

H. F. A. North und T. E. Odland, Saatausbeute bei Straußgras (*Agrostis tenuis* Sibth), beeinflußt durch die Düngungsart. Die Saatausbeute wird vor allem durch die N-Gabe beeinflußt, K<sub>2</sub>O u. P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> zeigten nur geringen Einfluß. (J. Amer. Soc. Agron. 26. 939—45. 1934. Kingston [R. I.]) GRIMME.

Vincent, Herviaux und Sarazin, Untersuchung über die Entwicklung einer Futterrübe mit großem Ertrag. Die Futterrübenernte ist in hohem Maße abhängig von dem Grade der K<sub>2</sub>O-Düngung (200—400 kg Rein-K<sub>2</sub>O je ha je nach dem K<sub>2</sub>O-Zustande des Bodens) bei p<sub>H</sub> = 6,2—8,0. Beidüngung von Nitrat u. Superphosphat. (Ann. agronom. [N. S.] 4. 793—809. 1934.) GRIMME.

D. S. Fink, Bodenfaktoren, welche die Giftigkeit von Calciumcyanamid verhindern. Als Gegenmittel gegen die Giftwrkg. kommen vor allem Absorptionsmittel in Frage, z. B. organ. Substanz, auch Holzkohle wirkte sehr gut. (J. Amer. Soc. Agron. 26. 929—39. 1934. Madison [Wisc.]) GRIMME.

H. Puchner, Untersuchungen über Bodenausblühungen. III. Mitt. (II. vgl. C. 1931. I. 1810.) Austrocknende 3% Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> enthaltende Schwarzerden zeigen weiße Ausblühungen von Soda. Bei Austrocknung wieder angefeuchteter Proben aber wandert durch die Einw. der Soda entstandenes Humussol ebenfalls an die Oberfläche u. färbt die sich zum zweiten Male ausscheidenden Sodakristalle braun. Dieses Wandern der Humuslg. zeigt sich auch darin, daß beim Austrocknen von Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>-haltigem Boden-



brei sich oben eine humusreichere Kruste abscheidet. (Kolloid-Z. 67. 327—30. Juni 1934. Weihenstephan, Labor. f. Bodenkunde d. Techn. Hochschule München.) LECKE.

**A. W. Sokolow**, *Horizontale Verteilung der Dünger im Boden und ihre Bedeutung für den Ertrag der überirdischen Masse und der Wurzeln der Pflanze.* (Phosphorsäure 4. 600—08. 1934. Moskau, Wiss. Inst. f. Düngereforschung.) LUTHER.

**Walther Trappmann**, *Schädlingsbekämpfung und Wirtschaftslage.* I. II. Über die Notwendigkeit der Bereitstellung quecksilberhaltiger Getreidebeizmittel zur Sicherung des Brotgetreides, die zur Bekämpfung der wichtigsten Pilzkrankheiten unentbehrlichen Cu-Präparate usw. (Chemiker-Ztg. 59. 14—15. 29—30. 1935. Berlin-Dahlem.) PANGRITZ.

**M.-J. Dubaquié**, *Wirkungsweise der Kupferbrühen.* Krit. Auswertung der verschiedenen Ansichten unter Berücksichtigung der Erkenntnisse der Kolloidchemie. (Progrès agric. viticole 102. (51). 563—65. 1934.) GRIMME.

**Hubert Martin**, *Die Verwendung von Petroleumprodukten als Gärtnereispritzmittel.* (Vgl. C. 1935. I. 1111.) Berichte über Geeignetheit verschiedener Petroleumfraktionen zu Sommer- u. Winterspritzungen. Bei Unterss. über die Geeignetheit gewisser Prodd. als Seifenersatzmittel erwiesen sich die Naphthensäuren als unbrauchbar. Bessere Resultate ergaben die bei der H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>-Raffination anfallenden  $\gamma$ - u.  $\beta$ -Sulfonsäuren. Näheres im Original. (J. Instn. Petrol. Technologists 20. 1070—79; Petrol. Times 32. 631—33. 1934. Bristol.) GRIMME.

**H. Martin**, *Insekticide Spritzmittel für Obstbäume. Petroleumprodukte als Mischzusätze.* (Vgl. vorst. Ref.) (Fertiliser, Feed. Stuffs Farm Suppl. J. 19. 674—75. 1934.) GRIMME.

**Ralph H. Smith, Henry U. Meyer und Charles O. Persing**, *Nicotindampf bei der Bekämpfung der Kaltmotte.* Die Verss. ergaben, daß Nicotin in Dampfform äußerst stark tox. wirkt, so daß sich Nicotinbegasungen empfehlen. Im Original die Beschreibung eines prakt., fahrbaren Begasungsapp. (J. econ. Entomol. 27. 1192—95. 1934. Riverside [Cal.]) GRIMME.

**R. Fowler**, *Die Verwendung von chemisch behandelten Wellpappebändern als Zusatzbekämpfung der Apfelmotte.* Mit einer Lsg. von  $\beta$ -Naphthol in Schmieröl werden im Dezember Baumringe angebracht. Näheres im Original. (J. Dep. Agric. South Australia 38. 453—56. 1934.) GRIMME.

**H. Luckmann**, *Rührwerk zur Phosphorsäurebestimmung in Düngemitteln.* Beschreibung eines leicht herzustellenden Rührwerkes. (Kunstdünger u. Leim 31. 160 bis 161. 1934.) LUTHER.

**Josue Gollan**, *Volumenometer zur Bestimmung der Bodenkontraktion.* Vf. beschreibt einen aus drei kommunizierenden senkrechten Röhren bestehenden App., mit dem die bei der Vol.-Best. an getrockneten Böden auftretenden Schwierigkeiten vermieden werden sollen. Nach Einfüllen von Hg bis zu einer bestimmten Marke im dritten Rohr *T* wird der zur Einführung der Bodenprobe dienende, nur mit einer schrägen Öffnung versehene Löffel in die erweiterte obere Öffnung des ersten Rohres *A* leer eingebracht, das überschüssige Hg abgelassen, das mittlere graduierte Rohr *B* mit einem unteren Hahn *R* abgeschlossen u. bis zur Nullmarke entleert, dann wird in *A* der Löffel mit der Bodenprobe eingeführt, Hahn *R* geöffnet u. soviel Hg in *B* eingefüllt, daß die Marke in *T* wieder erreicht wird. Die Ablesung in *B* ergibt das Vol. des trockenen Bodens. (An. Soc. cient. Santa Fe 5. 9—13. 1933. Santa Fe.) R. K. MÜ.

**Alfredo Quartaroli**, *Über die Bestimmung von löslichem Kalk und löslicher Magnesia im Ackerboden.* Vf. hat die von ihm früher mitgeteilte Methodé der Mikrobest. von Ca u. Mg (C. 1935. I. 1277) an 21 Böden mit besten Erfolge ausprobiert u. teilt die erhaltenen Resultate mit. Tabellen im Original. Die Wichtigkeit des LOEWSCHEN Co/Mg-Verhältnisses für das Pflanzenwachstum fordert unbedingt die Best. von l. CaO u. MgO bei der Bodenanalyse. (Ann. Chim. applicata 24. 458—64. 1934. Rom.) GR.

**G. W. Leeper**, *Zusammenhänge zwischen Boden und Manganmangel der Pflanzen.* Vf. weist darauf hin, daß Böden mit höherem Säuregeh. als  $pH = 6,7$  in der Regel kein ausnutzbares Mn enthalten, dagegen neutrale u. alkal. Böden in genügender Menge. Zur Erfassung des ausnutzbaren Mn wird der Boden zunächst mit n. NH<sub>4</sub>-Acetatlg. von  $pH = 7$  ausgelaugt. Hierdurch geht in Lsg. der Mn-Anteil, welcher basenaustauschbar ist. Es folgt eine 2. Auslaugung mit dem gleichen Reagens unter Zusatz von 0,2% Chinol, wodurch „akt. MnO<sub>2</sub>“ erfaßt wird. (Nature, London 134. 972—73. 1934. Melbourne.) GRIMME.



## VIII. Metallurgie. Metallographie. Metallverarbeitung.

**T. H. Miller, Erzanreicherung.** Allgemeine Übersicht über Förderung, Art der Verarbeitung, Reagenzienverbrauch im besonderen bei Cu-, Pb-, Zn-, Au- u. Ag-Erzen. Amerikan. Statistik. (U. S. Dep. Interior. Bur. Mines. Minerals Yearbook 1934. 551 bis 553.) PANGRITZ.

**O. E. Kiessling und H. W. Davis, Eisenerze, Gußeisen, Eisenlegierungen und Stahl.** Über Gewinnung, Verarbeitung usw. im besonderen in U. S. A. (U. S. Dep. Interior. Bur. Mines. Minerals Yearbook 1934. 317—66.) PANGRITZ.

**Robert S. Archer, Qualitätssteigerung bei Eisen und Stahl.** Übersicht über die letzte Entw. bei Gußeisen (niedriggekohtes Gußeisen, mit Ni u. Cr legiertes Gußeisen, Niresist u. austenit. Gußeisen), bei Temperguß, Spezialguß, Stahlguß, sowie bei der Herst. von Bandstahl u. Blechen, besonders für Emailierzwecke. Härtesteigerung bei Stahl durch Härten u. durch Zugabe von carbiddbildenden Elementen. Verhinderung des Kornwachstums durch Legieren von Al, V u. durch Wärmebehandlung, Entw. des Cr-, Ni-Cr-, Cr-V- u. Si-Mn-Stahls, sowie des korrosions- u. hitzebeständigen Stahls, unter besonderer Berücksichtigung des 18-8-Stahls. Ersatz von Stahl durch Leichtmetalle bzw. Verwendung von Stahl in Verb. mit Leichtmetallen. (Metal Progr. 27. Nr. 1. 22—26. 64. Jan. 1935. Chicago.) FRANKE.

**Franz Pohl, Beiträge zur Kenntnis des Schalenhartgusses.** Auszug aus der Arbeit von POHL u. SCHÜZ (C. 1933. I. 3774). (Gießerei 22 (N. F. 8). 27—31. 18/1. 1935. Königsbronn, Württemberg.) FRANKE.

**Er. Scharffenberg, Über das Legieren von Hart- und Walzenguß.** Systemat. Verss. über den Einfluß von Cr, Ni u. Mo auf die Verschleißfestigkeit von Walzenguß ergab, daß Mo allein verschleißfester macht, als Cr u. Mo zusammen. Im Verhältnis von Mo zu Cr-Ni bzgl. der Einw. auf den Verschleißwiderstand zeigten sich einige Unklarheiten, doch schien Mo in seiner verschleißmildernden Wrkg. Cr-Ni noch zu übertreffen. Verss. zeigten ferner die Möglichkeit, Hartgußkaltwalzen mit den erforderlichen Eigg. u. einer Oberflächenhärte von 600 Brinelleinheiten durch Zusätze von Cr, Ni bzw. Mo mit Sicherheit herzustellen, wobei der Grad des Legierens mit den Legierungselementen unterschiedlich ist, da sie den zur Erreichung des Höchstwertes an Härte erforderlichen Zerfall der Mischkristalle zu Martensit herbeiführen müssen. (Gießerei 22 (N. F. 8). 31—35. 18/1. 1935. Duisburg.) FRANKE.

**Wilh. Herrmann, Zur Wärmebehandlung von Stahlwerkzeugen in Öl- und Metallbädern.** Nach Erörterungen über die Verwendungsmöglichkeiten, Vor- u. Nachteile der Ölbäder werden Pb-Bäder besprochen; diese müssen frei von Sn u. S sein; ihre Oxydation kann durch Abdecken, vorzugsweise mit Holzkohle, erfolgen; durch Deckschichten aus gemahlenem Koks kann S in das Pb getragen werden. Verschmutzte Pb-Bäder werden durch Einrühren von trockenen NaCN-Stücken gereinigt. Wenn bei Badtemp. unter 450° (Zündungstemp. der Holzkohle) die Stahlstücke verschmutzt aus dem Pb-Bad kommen, erzielt man reine Stahloberflächen durch Eintauchen der h. Stücke in Bäder aus NaHCO<sub>3</sub> oder NaNO<sub>3</sub> u. Abschrecken in W. Bei Verwendung von Deckschichten aus geschmolzenen Salzmischungen, bestehend aus NaCl, KCl, Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> u. K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, wird ein dichter Abschluß erzielt, jedoch bleiben Salzteile an der Stahloberfläche haften, die aber in W. l. sind. Anhaften des Pb an die Stahlteile wird durch vorheriges kurzes Eintauchen der Teile in ein NaCl-Bad verhindert. Bei sehr niedrigen Behandlungstemp. können Weißmetallbäder verwendet werden, deren F. leicht unterhalb 100° gebracht werden kann. Es werden Mischungen aus Bi + Pb + Sn angegeben, deren F. zwischen 94 u. 180° liegt. Zum Schluß wird auf verschiedene Temp.-Meßgeräte für verschiedene Temp. hingewiesen. (Metallbörse 24. 890—91. 14/7. 1934.) HABEL.

**Erich Scheil, Entstehung von Rissen in Stahl bei der Wärmebehandlung.** Aus der Lage eines Risses in einer wärmebehandelten Stahlprobe kann auf das Temp.-Gebiet seiner Entstehung geschlossen werden. In der Regel bilden sich die Risse erst nach der letzten Eigenspannungsumkehr in der Nähe der Raumtemp.; dies gilt auch für die Flocken im Stahl. Die Rißbildg. erfolgt bereits bei Spannungen, die wesentlich unter der stat. ermittelten Trennfestigkeit liegen, sie ist besser mit den dynam. Erscheinungen bei wechselnder Dauerbeanspruchung vergleichbar. Die Risse entstehen aus mkr. kleinen Anrissen, den Mikrorissen, von denen sich im allgemeinen nur einer bis zu einem Makroriß ausbildet, die aber häufig auch unsichtbar bleiben können. In dem Sonderfall der Flocken wachsen mehrere Mikrorisse zu Makrorissen an. Zur Unters. der Mikrorisse ist die Vielhärteprobe geeignet. Die Risse entstehen im allgemeinen



nicht sofort nach dem Abkühlen, sondern erst einige Zeit später. Sofortiges schwaches Anlassen vermindert die Zahl der Mikrorisse u. damit die Schädigung des Stahles. (Arch. Eisenhüttenwes. 8. 309—14. Jan. 1935. Stuttgart, Forschungsinst. Ver. Stahlwerke, A.-G., Dortmund.) **FRANKE.**

**C. R. Austin**, *Übersicht über die Warmbehandlung und Fertigbearbeitung von Stählen*. Vf. behandelt allgemein das Blankglühen, Zementieren in gasförmigen, festen u. fl. Einsatzmitteln, Nitrieren, die Warmbehandlung von Werkzeugstählen, Abschreckverf., Reinigen u. Rostverhinderung. (Metal Progr. 26. Nr. 4. 99—105. Okt. 1934. State College, Pa., V. St. A.) **HABEL.**

**Wilhelm Bischof**, *Beitrag zur Frage der Anlaßsprödigkeit*. Wie Unters. an unlegierten sowie an Cr-, Mn-, Ni- u. Cr-Ni-Stählen zeigten, konnte die Anlaßsprödigkeit außer durch die Kerbzähigkeit noch deutlich an Dauerschlag- u. Biegeproben nachgewiesen werden. Physikal. Messungen waren nicht oder nur sehr eingeschränkt brauchbar. — Verss. über den Einfluß der Abschreckhärteemp., der Anlaßzeit u. der Anlaßtemp. sowie über Ausscheidungsvorgänge ließen Sondercarbide mit Mn u. Cr als Träger der Anlaßsprödigkeit erkennen. Die Anlaßsprödigkeit konnte nicht durch Ausscheidungsvorgänge erklärt werden; dagegen ließen sich alle Vers.-Ergebnisse einheitlich deuten, wenn zwei Carbide vorausgesetzt werden, ein Mn- oder Cr-reiches u. ein Mn- oder Cr-armes. Bei rascher Abkühlung bleibt das Mn- oder Cr-reichere Carbid bis zu tieferen Temp. erhalten, bei denen es unter Mn- oder Cr-Abscheidung in das entsprechende ärmerere Carbid zerfällt. Der spröde Zustand tritt dann ein, wenn die Zerfallsgeschwindigkeit der Carbide größer ist als die Auflösungsgeschwindigkeit der abgeschiedenen Cr- oder Mn-Mengen in der Grundmasse. Durch Verzögerung der Auflösung oder des Zerfalls erklären sich auch die Einflüsse anderer Legierungsbestandteile u. des Herst.-Verf. (Arch. Eisenhüttenwes. 8. 293—301. Jan. 1935. Freiberg, Eisenhüttenm. Inst. der Sächs. Bergakademie.) **FRANKE.**

**Richard Mailänder**, *Kerbempfindlichkeit bei Wechselbeanspruchung von legierten und unlegierten Stählen*. Wie die Auswertung von ca. 380 Biegewechselversuchsreihen an polierten u. gekerbten Proben aus unlegierten, niedriglegierten Mn-, Si-, Ni-, Cr-, Ni-Cr- u. austenit. Stählen zeigte, hängt die Kerbempfindlichkeit im wesentlichen von der Zugfestigkeit ab. Bei gleicher Streckgrenze haben die unlegierten Stähle etwa dieselbe Kerbempfindlichkeit wie die legierten Stähle, wovon — wie auch in anderen Fällen — nur austenit. Stähle ausgenommen sind. Vergleicht man die Stähle mit derselben Wechselfestigkeit am polierten Stab, so zeigen die unlegierten Stähle eine etwas höhere Kerbempfindlichkeit als die legierten; auf der Grundlage gleicher Zugfestigkeit tritt die höhere Kerbempfindlichkeit ebenfalls hervor. Die Unterschiede in der Kerbempfindlichkeit der unlegierten u. legierten Stähle sind aber, wenn man die Streuung berücksichtigt, nicht so groß, daß nicht im Einzelfall ein unlegierter Stahl weniger kerbempfindlich als ein legierter Stahl sein könnte. Wesentlich ist aber, daß bei gleicher Zugfestigkeit die Wechselfestigkeit selbst, sowohl für polierte als auch für gekerbte Proben, für die legierten Stähle durchschnittlich höher ist als für die nicht-legierten. (Stahl u. Eisen 55. 39—41. 10/1. 1935. Essen.) **FRANKE.**

**J. B. Johnson** und **T. T. Oberg**, *Die Wirkung von Kerben auf nitrierten Stahl*. An Proben eines Stahles mit 0,35% C, 1,5% Cr, 0,2% Mo, 0,5% Mn, 1,25% Al, die gehärtet, bei zwei verschiedenen Temp. angelassen u. im nitrierten u. nichtnitrierten Zustand nach Einkerbung auf Zug- u. Ermüdungsfestigkeit sowie Härte geprüft wurden, stellten Vf. fest, daß bei den ungekerbten Proben die Ermüdungsfestigkeit durch die Nitrierung steigt u. das nitrierte Stahl gegen Kerben unempfindlicher ist. (Metals and Alloys 5. 129—30. 1934.) **WENTRUP.**

**T. G. Grey-Davies**, *Das Auftreten von Blasen auf Stahlblechen mit besonderer Berücksichtigung der ursprünglichen Struktur des Gußblockes*. Die Güte der Blechoberfläche hängt mit dem Gefüge des Gußblockes insofern zusammen, als Guß mit sehr dicker Gußhaut meist blasenfreie Bleche ergibt. Die Dicke der Gußschale ist eine Funktion der Gießgeschwindigkeit; mit sinkender Geschwindigkeit nimmt sie zu. Weitere Möglichkeiten zur Steigerung dieser Schalendicke durch geeignete Gießführung werden besprochen. — Die ungünstigen Folgen geringer Schalendicke für die Blechherst. werden durch nachlässige Behandlung des Blockes bei der Weiterverarbeitung oft erheblich verstärkt. Es werden Anweisungen gegeben, wie auch hier Fehler zu vermeiden sind. (Sheet Metal Ind. 8. 507—09. 514. Sept. 1934.) **GOLDBACH.**

**D. Hanson**, *Legierter Stahl von heute*. Inhaltlich ident. mit dem C. 1934. II. 1678 referierten Aufsatz. (Chem. Age 31. Metallurg. Sect. 17—18. 1/9. 1934.) **WENTRUP.**



**George F. Comstock**, *Neue Bedeutung des Titans für Stahl und Legierungen*. Nach Hinweis auf die stark oxydierende Wrkg. des Ti u. den teilweisen Ersatz des Al durch Ti zur Erzielung eines feineren Gefüges wird an Hand der einschlägigen Literatur die „Konel“-Legierungen (73% Ni, 17% Co, 7,5% Fe, 2,5% Ti) als Beispiel der Härtesteigerung durch Ausscheidungshärtung mittels Ti, wobei diese Erscheinung wahrscheinlich der Bldg. von Fe<sub>2</sub>Ti zuzuschreiben ist, angeführt. Der Vorgang der Ausscheidungshärtung beim Eisen u. austenit. Stahl wird auf Grund des Fe-Ti-Diagramms beschrieben u. die Ansichten von WASMUTH u. KROLL (C. 1931. II. 2925) u. SELJESATER u. ROGERS (C. 1932. II. 597) diskutiert. Wertvoll ist die große Affinität des Ti zum C, wodurch Stahl mit niedrigem C-Geh. durch Zugabe von Ti die Eig. von fast C-freien Legierungen annehmen kann. Beim Schweißen von rost- u. korrosions-sicherem Cr-Ni-Stahl, dessen Wirksamkeit durch Ti noch erhöht werden kann, verhindern geringe Ti-Zusätze, grobe Kornbdg., Versprödung u. vor allem interkristalline Korrosion. Ferner wird durch Zugabe von Ti zu Cr-Stählen (4% Cr; 0,2% C) eine ferrit. Grundmasse u. eine bedeutend bessere Bearbeitbarkeit erzielt. Legieren von Ti (unter 1%) zu Cu-Guß, bewirkt bei entsprechender Wärmebehandlung eine bedeutende Erhöhung der elektr. Leitfähigkeit, die 40—50% der des reinen Cu erreicht. Dem Gußeisen zulegiert, bewirkt Ti eine Graphitisierung des Gußeisens, ähnlich wie Si, u. eine Verfeinerung des Graphits, wobei die Biegefestigkeit um 15%, Zerreißfestigkeit um 12%, sowie die Härte erhöht u. die Bearbeitbarkeit verbessert wird. Die Wrkg. des Ti auf Al ist bemerkenswert: Durch die Bldg. von NiAl<sub>3</sub> bei der Abkühlung aus verhältnismäßig hohen Temp. in der Form von feinen Nadeln, die als Krystallisationskeime wirken, wird eine bedeutend feinere Krystallisation, besonders bei Legierungen mit 92% Al, 8% Cu u. 0,15—0,20% Ti, erreicht, was zu einer Steigerung der Zerreißfestigkeit um 25% führt. (Metal Progr 27. Nr. 1. 36—41. Jan. 1935. Niagara Falls, N. Y.)

FRANKE.

**M. Vialle und A. van den Bosch**, *Kennlichmachung der Carbidausscheidungen in nichtrostenden 18-8-Stählen*. Vff. beschreiben mehrere Methoden, die zum Nachweis von Carbidausscheidungen dienen können: Best. der Veränderung der physikal. Eig. durch Messung des Magnetismus u. des Potentials, ferner Nachweis der interkristallinen Korrosion durch akust. Unters. nach MONNYPENNY u. durch Best. des elektr. Widerstandes u. schließlich durch metallograph. Unters. Hierfür werden eine Anzahl von Ätzmitteln mitgeteilt u. besonders die Anwendung des Perchlorat-reagens (50 ccm HClO<sub>4</sub> konz., 50 ccm H<sub>2</sub>O u. 10 g CuSO<sub>4</sub>) an Hand von prakt. Beispielen u. Schlibfbildern ausführlich erläutert. (Rev. Métallurgie 31. 116—21. 1934.)

FRANKE.

**Wenjamin S. Messkin und Boris E. Somin**, *Eigenschaften von Nickel-Aluminium-Magnetstahl*. Unters., die an Proben aus Stahl mit 0,05% C; 0,2% Si; 0,015% P; Spuren S u. mit wechselnden Al- u. Ni-Gehh. zwecks Feststellung der erforderlichen Magnetisierungsfeldstärke durchgeführt wurden, ergaben, daß selbst bei Werkstoffen mit ziemlich hoher Koerzitivkraft bei einer Feldstärke von etwa 4000 Oersted prakt. u. bei etwa 10 000 Oersted vollkommene Sättigung erreicht wird. Sämtliche magnet. Eigg. hatten bei einer bestimmten Probendicke, die der günstigsten Abkühlungsgeschwindigkeit entsprach, einen Höchstwert. Die Lage dieses Höchstwertes für die Koerzitivkraft wurde mit zunehmendem Al-Geh. nach rechts, d. h. zu größeren Probendicken verschoben. Der Einfluß von Ni u. Al auf die Koerzitivkraft wirkte sich dahin aus, daß Ni bei allen Probendicken die Koerzitivkraft, wenn auch verschieden stark, erhöht, während Al bei geringer u. großer Probendicke in verschiedener Richtung wirkte. Vff. erklären diesen grundsätzlichen Unterschied in der Wrkg. von Ni u. Al an Hand des Dreistoffschabildes Fe-Ni-Al von KÖSTER (C. 1934. II. 2276). Der Höchstwert der Remanenz u. der Maximalinduktion bleibt vom Al-Geh. fast unbeeinflusst. — Unters. über den Einfluß einer nachträglichen Wärmebehandlung auf die magnet. Eigg. der Ni-Al-Stähle zeigten, daß durch richtige Wahl der Abkühlungsgeschwindigkeit beim Abschrecken die günstigste Teilchengröße der ausgeschiedenen Phase erreicht u. damit die magnet. Eigg. dickwandiger Gußstücke stark verbessert werden können. Ein Abschrecken mit darauffolgendem Anlassen ist nur dann zu empfehlen, wenn auf eine möglichst hohe Remanenz Wert gelegt wird. Sonst ist aber der Gußzustand am günstigsten, während durch Wärmebehandlung Koerzitivkraft u. Remanenz niemals höher werden können als im Gußzustand bei günstiger Wandstärke. (Arch. Eisenhüttenwes. 8. 315—18. Jan. 1935. Leningrad, Inst. für Metallforsch.)

FRANKE.



**A. Grunert, W. Hessenbruch und K. Schichtel**, *Über hochhitzebeständige Chrom-Aluminium-Eisenlegierungen*. Vf. untersuchen an Cr-Al-Fe-Legierungen den Einfluß der Legierungselemente (20—60% Cr bei 5% Al; 1—12% Al bei 30% Cr) auf die Hitzebeständigkeit. Aus ihren Verss. u. Betriebserfahrungen geht hervor, daß die Eigg. der Cr-Al-Fe-Legierungen von denen der Cr-Ni-Legierungen zum Teil erheblich abweichen, wofür der Feinaufbau der beiden Legierungen verantwortlich gemacht werden kann: die Cr-Ni-Legierungen sind austenit. u. haben infolgedessen ein flächenzentriertes kub. Gitter, während die Cr-Al-Fe-Legierungen ein raumzentriertes kub. Gitter besitzen. Die Cr-Ni-Legierungen sind ausgesprochen korngrenzenempfindlich u. der Korrosionsangriff geht in erster Linie auf den Korngrenzen vor sich. Die Cr-Al-Fe-Legierungen sind gar nicht korngrenzenempfindlich, selbst wenn auf den Korngrenzen vereinzelt Ausscheidungen sitzen. Die Oxydation geht über das ganze Korn gleichmäßig vor sich. Die Hitzebeständigkeit der Cr-Al-Fe-Legierungen übersteigt die der Cr-Ni-Legierungen besonders im Temp.-Gebiet oberhalb 1200°, während bei Temp. unterhalb 1200° jeweils entschieden werden muß, ob hochwertiges Chromnickel oder Cr-Al-Fe vorteilhafter ist, wobei die Konstruktionen unbedingt dem Material angepaßt werden müssen. In besonderen Fällen, wo oxydierende, C- u. S-haltige Atmosphäre vorliegt, sind die Cr-Al-Fe-Legierungen dem Chromnickel unbedingt überlegen. (Elektrowärme 5. 2—11. Jan. 1935. Hanau a. M.) FRANKE.

**Otto Lucas und Hanns Wentrup**, *Die Kohlenstofflöslichkeit von Eisen-Chrom-Siliciumlegierungen*. Die Unterss. hatten den Zweck, die Abhängigkeit der Lösungsfähigkeit des bei der Herst. von Ferrochrom anfallenden Vorprod. für C in Abhängigkeit vom Si-Geh. festzustellen. Hierzu wurden Fe-Cr-Si-haltige Schmelzen bei Temp. von 1550°, 1625°, 1700° u. 1800° im Kohletiegel unter einer Decke von Petrolkoks bis zur Sättigung an C fl. gehalten. Die Cr-Gehh. der Legierungen wurden von 40—80%, die Si-Gehh. von 0—40% verändert. Es zeigte sich, daß der C-Geh. mit steigendem Cr-Geh. steigt u. mit steigendem Si-Geh. fällt. Die Temp.-Abhängigkeit der C-Löslichkeit ist nur gering. Die höchsten C-Gehh. lagen bei 10% C (0% Si, 80% Cr, 1700°), die niedrigsten bei 1% C (44% Cr, 41% Si, 1800°). (Z. anorg. allg. Chem. 220. 329—33. 17/11. 1934. Berlin, Eisenhüttenm. Inst. T. H.) WENTRUP.

**Everett Chapman**, *Vergleich zwischen Gußeisen und Stahl hinsichtlich ihrer Verwendbarkeit als Konstruktionsmaterial*. Auf Grund seiner Besprechung der Eigg. von Gußeisen u. Stahl kommt Vf. zum Ergebnis, daß die Festigkeit des geschweißten Stahles dem theoret. aus der latenten Verdampfungswärme errechneten Wert am nächsten kommt, da es möglich ist, einen Stahl (0,08% C) mit einer Zerreißfestigkeit von 45,70 kg/qmm bei einer Dehnung von 35% (Meßlänge 2") im Lichtbogen unter Schweißbedingungen herzustellen. Vf. weist auf die Vorteile geschweißter Konstruktionssteile hin. (Weld. Engr. 19. Nr. 12. 20—24. Dez. 1934.) FRANKE.

**Block**, *Einfluß der Entwicklung der Werkstoffe und Bearbeitungsarten auf den Dampfkesselbau*. Überblick über die Steigerung der Beanspruchung von Dampfkesseln durch die Entw. der Werkstoffe vom Gußeisen zum Schweißeisen, unlegierten u. legierten Flußstahl u. die Verbesserung der Werkstoffbearbeitung. (Wärme 57. 674 bis 679. 13/10. 1934. Essen.) R. K. MÜLLER.

**R. K. Hopkins**, *Experimentelle Untersuchungen an Tieftemperaturanlagen für den Entparaffinierungsprozeß*. In Fortsetzung seiner früheren Unterss. (vgl. C. 1935. I. 780) wurde zwecks prakt. Nachprüfung der erhaltenen Ergebnisse ein Vers.-Kessel gebaut, um die Eignung von Stählen mit niedrigem Ni-Geh. für Tieftemp.-Einrichtungen festzustellen. Es wurden dabei die geeignetsten Schweißmethoden u. Elektroden bestimmt u. eine ohne Schwierigkeit durchzuführende Schweißung von Stahl mit 2,25% Ni nachgewiesen. Die bei Raumtemp. u. bei —45,5° ermittelte Kerbzähigkeit der Schweiße ergab in allen Fällen zufriedenstellende Werte. Eine Erhöhung des Ni-Geh. zwecks weiterer Steigerung der Kerbzähigkeitswerte ist unnötig. Wichtig ist jedoch die Vermeidung von Werkstoffen mit dendrit. Gefügeausbildung. Verss., die mit einem Speziallufthammer durchgeführt wurden, bewiesen gleichfalls die besondere Eignung des 2,25% Ni-haltigen Stahles für Beanspruchungen bei tiefen Temp. — Verss., die mit Mn-Stählen (1—2% Mn) unternommen wurden, lieferten für Beanspruchungen bei tieferen Temp. keine genügenden Ergebnisse. (Nat. Petrol. News 26. Nr. 49. 21—22. 24. 26. 28. 30. 5/12. 1934.) FRANKE.

—, *Kohlenstoffstähle für Rohrschienen, Stäbe, Bleche und Bandeisen*. Herst., Weiterverarbeitung u. Eigg. der Stähle; Bessemerstähle; Desoxydation mit Al; Alterungssicherheit. (Metal Progr. 26. Nr. 4. 33—36. Okt. 1934.) HABEL.



**A. M. Kossogowski**, *Versuch zur Verbesserung der Oberfläche von weichen Stahlblöcken, die für Plattierung verwendet werden.* Vers. zur Herst. weicher Stahlblöcke (0,07—0,1% Cu, bis zu 0,4% Mn) mit gesunder Oberfläche ohne Risse, Verunreinigungen u. Rauheiten. (Metallurg [russ.: Metallurg] 9. Nr. 2. 43—45. 1934. Alapajewisk-werk.)

HOCHSTEIN.

**O. Jessin und A. Balabai**, *Über elektrolytisches Beizen des Transformatorstahls.* Es wurden die verschiedenen elektrochem. Beizverf. auf ihre Verwendbarkeit für die Entfernung des Zunders bei Transformatorstahl untersucht. Galvan. Beizen, d. h. Beizen im kurz geschlossenen Element  $\text{Fe}(\text{H}_2\text{SO}_4)\text{Cu}$  zeigte keinerlei Vorzüge gegenüber einfachem chem. Beizen in gleichen Bedingungen. Auch kathod. Beizen durch eine äußere Gleichstromquelle verlief sowohl in  $\text{H}_2\text{SO}_4$  wie in Sodalg. unbefriedigend. Bessere Ergebnisse wurden beim anod. Beizen des Stahls in 30%ig.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  erzielt. Es beginnt bei einer Klemmenspannung von 0,2—0,6 V, die der Entladung der H-Ionen an der Kathode u. Aufslg. des Fe an der Anode entspricht. Nach kurzer Zeit (von 1—30 Min. entsprechend Stromdichte von 7,5—1 A/qdm) zeigt die Klemmenspannung einen Sprung bis auf 3—4 V u. an der Anode beginnt die  $\text{O}_2$ -Entw., welche mechan. die Reste des Zunders entfernt. Der Energieverbrauch ist bei 1 Amp/qdm gleich 0,23 kWh/. 2 qm bei einer Beizdauer von 20—30 Min. Beizen mit Wechselstrom in  $\text{H}_2\text{SO}_4$ -Lsg. ergibt schlechte Oberflächen, während in HCl (16,5%ig.) befriedigende Stahloberflächen erhalten werden. Die Massenbeizung von Stahlplatten wurde in einer Art HAYDEN-Bädern durchgeführt. Der Energieverbrauch betrug bei einer Stromdichte von 5 Amp./qdm für Gleichstrom 0,16, für Wechselstrom 0,13 kWh/2 qm. (Chem. J. Ser. B. J. angew. Chem. [russ.: Chimitscheski Shurnal. Sser. B. Shurnal prikladnoi Chimii] 6. 638—52. 1933.)

SCHÖNFELD.

**W. A. Cheifetz**, *Entfernen einer farbigen Schicht (Tombak) von plattiertem Abfall-eisen.* Unters. über einen geeigneten Elektrolyten für die Elektrolyse von mit Tombak plattiertem Eisen. Unter der Einw. des Stromes in einer neutralen  $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ -Lsg. überzieht sich das Eisen mit einer amorphen Oxydschicht, welche das Fe passiviert u. sein Potential bis auf 2,12 V erhöht. Die passivierende Wrkg. des Überzugs ist von der Stromdichte unabhängig; sie sinkt mit steigender Temp.; bei 65° wird der Überzug instabil. Bei Stromdichten oberhalb 4 Amp./qdm ist die JOULESCHE Wärmeserheblich, daß die Lsg. sich schnell zu erhitzen beginnt. Der Widerstand der Lsg. zeigt ein Minimum bei einer Konz. von 1,0 Mol  $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ . Der Energieverbrauch pro Tonne Kathoden-Cu ist direkt proportional der Stromdichte. Der Proportionalitätskoeff. ist kleiner als 1. Der Widerstand der Lsg. ist vom Kation unabhängig; die Abnahme des Cu u. Anreicherung der Lsg. an Zn hat keine Änderung des Klemmenspannungsabfalls zur Folge. Der Kathodenprozeß ist nur vom hinreichenden Cu-Geh. der Lsg. (Mindestgeh. 35 bis 45 g/l) abhängig. Bei einer Anfangskonz. 160 g Cu/l können pro Liter 1 kg Kathoden-Cu abgeschieden werden. Der abgearbeitete Elektrolyt wird wie folgt regeneriert. Bei Verd. wird durch Hydrolyse das Fe ausgeschieden. Das Cu wird mittels Zn als  $\text{Cu}(\text{OH})_2$  ausgefällt. (Chem. J. Ser. B. J. angew. Chem. [russ.: Chimitscheski Shurnal. Sser. B. Shurnal prikladnoi Chimii] 6. 653—64. 1933.)

SCHÖNFELD.

**J. P. Dunlop**, *Aus Abfällen gewonnene Metalle.* Über die Gewinnung von Kupfer, Blei, Zink, Zinn, Aluminium, Antimon u. Nickel aus Altmetallen u. -legierungen, Schlacken usw. in den Vereinigten Staaten. Wirtschaftliche Mitteilungen. (U. S. Dep. Interior. Bur. Mines. Minerals Yearbook 1934. 303—15.)

PANGRITZ.

**C. E. Pearson**, *Die viscosen Eigenschaften von stranggepreßten eutektischen Blei-Zinn- und Wismut-Zinnlegierungen.* Stranggepreßte eutekt. Legierungen von Pb-Sn (37% Pb) u. Bi-Sn (44% Sn), die aus sehr reinen Ausgangsmaterialien dargestellt worden waren, werden durch Dauerzugverss. u. normale Zugverss. geprüft; die Ergebnisse werden mit solchen an ebenso geprüften Gußstücken, sowie stranggepreßten u. hierauf gealterten u. ferner angelassenen Legierungen derselben Zus. verglichen. Mit Hilfe einer besonderen Vorr., die es gestattet, die auf die Querschnittseinheit des Zerreißstabes wirkende Belastung während des Dehnungsvorgangs konstant zu halten, wird festgestellt, daß der Deformationsbetrag bei frisch stranggepreßten Stäben am größten ist u. beim Altern oder Anlassen abnimmt. Die Viscosität der Legierungen unterscheidet sich von der Viscosität der gewöhnlichen Fll.; sie gleicht jener von dispersen Systemen, in welchen der Viscositätskoeff. eine Funktion der das Fließen bewirkenden Kraft ist. Der Deformationsmechanismus wird mkr. untersucht; der Ort des viscosen Fließens wird in den Korngrenzen gefunden. Nach den Messungen hängt die Abnahme der viscosen Eig. beim Altern oder Anlassen mit dem Anwachsen



der Korngröße zusammen. (J. Inst. Metals 54. 111—23. 1934. Armstrong, Newcastle-upon-Tyne.) GLAUNER.

**H. Dürr**, *Mikroskopische Untersuchung einer Schlacke der staatlichen Hütte Firiza*. In Dünnschliffen von Blei-Ofenschlacken wurden *Olivin*, *Mellitit*, *Magnetit*, *Hedenbergit* u. *Zinkblende* opt. festgestellt. Die Schlacke ist also als mineralog. zusammengefügtes Gemenge, nicht als homogenes Glas anzusehen. (Miniera 9. Nr. 9/10. 5—9. Sept./Okt. 1934. Freiberg i. Sa. [Orig.: rumän. u. deutsch.] J. SCHMIDT.

**F. K. Ziegler** und **D. W. Bowland**, *Röntgenuntersuchungen an hochlegierten Gußstücken*. An 9 Aufnahmen von Cr-Ni-Gußteilen wird erläutert, wie sich die verschiedenen Gußfehler auf Röntgenaufnahmen erkennen lassen. (Metal Progr. 26. Nr. 6. 22—26. Dez. 1934. Elyria, Ohio, The Electro-Alloys Company.) GOLDBACH.

**Dunlap J. Mc Adam jr.** und **Robert W. Clyne**, *Einfluß von chemisch und mechanisch hergestellten Kerben auf die Ermüdung von Metallen*. In der Annahme, daß die zerstörende Wrkg. der Korrosion nicht allein der Querschnittschwächung, sondern vor allem der Spannungsanhäufung durch auftretenden Lochfraß zuzuschreiben ist, unterwerfen Vff. eine große Anzahl von unlegierten u. legierten Stählen sowie von Metallen u. Legierungen einer Korrosion ohne gleichzeitige Beanspruchung u. untersuchen danach den Einfluß dieser auf chem. Wege erzeugter Kerben auf die Ermüdung. Es werden die Beziehungen zwischen Zerreiβfestigkeit u. prozentualer Abnahme der Ermüdungsgrenze bei Stählen u. Al-Legierungen, sowie zwischen Korrosionszeit, prozentualer Abnahme u. Zerreiβfestigkeit in Kurven wiedergegeben u. diskutiert. Diese Kurven, die bei Anwendung von Proben mit mechan. hergestellten Kerben erhalten worden waren, werden weiter mit denen anderer Forscher verglichen, u. aus der Übereinstimmung der Ergebnisse geschlossen, daß die graph. Darst. der Korrosion ohne gleichzeitige Beanspruchung den Einfluß eines Kerbes von annähernd konstanter effektiver Kerbwrg. wiedergibt. Abweichungen untereinander werden ausführlich erklärt. Vff. untersuchen ferner die Beziehung zwischen Kerbempfindlichkeit (gemessen in prozentualer Abnahme) zu anderen physikal. Eigg.: Dämpfung, Dehnung u. Verfestigung. Das Streuen der Werte wird auf Unterschiede in der Verfestigungsfähigkeit bei Zerreiβverss. zurückgeführt. Auffallend ist die starke Abhängigkeit der Kerbempfindlichkeit von der Verfestigungsfähigkeit. Ausführliche Literaturangabe. (J. Res. nat. Bur. Standards 13. 527—72. Okt. 1934.) FRANKE.

**Erich Gerold**, *Messung von Eigenspannungen nach dem Verfahren von F. Stäblein*. Zur Klärung der Frage, wie weit mit dem Verf. von STÄBLEIN (Kruppsche Mh. 12 [1931]. 93) die genaue Erfassung der Randspannungen möglich ist, wurden Verss. an Proben aus einer gezogenen Rundstange durchgeführt, wobei der Verlauf der Krümmung in Abhängigkeit von der nach dem Abhobeln jeweils verbleibenden Streifenbreite festgestellt wurde. Verss. ergaben, daß der Höchstwert der Druckspannungen nicht am Rand, sondern in einiger Entfernung davon liegt. Obgleich die Spannungen gleichmäßig verteilt sein müssen, da der Streifen aus einer gleichmäßig behandelten Rundstange herausgeschnitten war, gab die Rechnung diesen Verlauf an der rechten Seite nicht wieder, wofür Vf. mehrere Gründe anführt. Unterss. über den grundsätzlichen Zusammenhang zwischen Krümmungsverlauf u. Spannungsverteilung zeigten, daß die Spannungsberechnung nach KREITZ nur einen Anhalt für den Unterschied der Spannungen an der Oberfläche u. an dem Ort der Trennfläche gibt. (Stahl u. Eisen 54. 1336—37. 27/12. 1934.) FRANKE.

**Paul D. Merica**, *Ausscheidungshärtung, ihr Zweck und ihre Anwendungsmöglichkeiten*. Nach Begriffsbest. der Ausscheidungs-, Dispersions- u. Alterungshärtung wird an Hand des Ag-Cu-Schaubildes der Vorgang der Ausscheidungshärtung sowie die Alterung u. „Überalterung“ erklärt. Die Theorien von JEFFRIES u. ROSENHAIN über die Härtesteigerung durch Ausscheidungen werden ausführlich diskutiert u. einzelne Typen der Alterungshärtung erläutert: 8% Cu-Ag-, 11,9% Al-Cu- Cu-Be-Legierungen u. Duraluminium, ferner die für zahnärztliche Zwecke wichtigen Legierungen aus Pt-Cu, Au-Cu u. Pd-Cu. Es wird die Wrkg. der Alterung auf die mechan. u. physikal. Eigg. durch Zugabe von Mg u. Si zu Al, von 4% Al zum Monometall, Pt oder Pd zu Au-Cu u. Ca zu Sb-Pb beschrieben u. auf die Bedeutung der Alterung für die Nichteisenmetalle, besonders hinsichtlich ihrer Verwendung für den Flugmaschinenbau, hingewiesen. (Metal Progr. 27. Nr. 1. 31—35. 60. Jan. 1935.) FRANKE.

**H. Holler** und **R. Schneider**, *Neuerungen auf dem Gebiete des Autogenschnidens*. (Autogene Metallbearbeitg. 28. 1—6. 17—23. 15/1. 1935. Frankfurt a. M.) FRANKE.



**C. M. Alter und F. C. Mathers**, *Die Verminderung der Badnebelbildung bei Chrombädern durch fette Öle, wie z. B. Fischtran*. Der Sprühverlust kann durch Anwendung von fetten Ölen, die auf der Badoberfläche eine Schaumschicht bilden, auf Null oder nahezu Null herabgedrückt werden. Die notwendige Menge des Fettstoffes ist so gering, daß die Farbe des Cr-Nd. nicht beeinträchtigt wird. Am besten geeignet sind: Fischtran (vom Maifisch), Walfischtran, Walratöl, Sesamöl, Olivenöl, Dorschlebertran u. Lanolin. — Fischtran wird, als am wohlfeilsten, zur Verwendung empfohlen (1 Tropfen je Quadrat-zoll Badoberfläche). Die Badentlüftung wird nicht überflüssig, aber sehr entlastet. Die fetten Öle werden im Gegensatz zu anderen Schaumbildnern von der CrO<sub>3</sub> nicht besonders angegriffen. (Monthly Rev. Amer. Electro-Platers' Soc. 20. Nr. 9. 11—16. 1934. Bloomington, Chem. Lab. d. Indiana Univ.) KUTZELNIGG.

**P. R. Pines**, *Saure Zinnplattierung*. Ein Bad der Harshaw Chemical Comp. wird besprochen u. wie folgt charakterisiert: 1. Die Stromausbeute beträgt etwa 98%. 2. Arbeitstemp.: 24—29°. 3. Stromdichte: 5—50 Amp./Quadratfuß, bei guter Durchdringung 70 Amp. 4. Spannung 0,3—1,5 V bei 4 Zoll Elektrodenabstand. 5. Das Zusatzagens erfordert nicht viel Aufmerksamkeit. 6. Der Stanno- u. Stannisulfatgeh. soll nicht mehr als 6 Unzen je Gallone betragen. 7. Streuvermögen nach PAN: 200%. 8. Gutes Haften. 9. Silberweiße Farbe des Nd. — Abschließen wird über Erfahrungen aus der Praxis berichtet. (Monthly Rev. Amer. Electro-Platers' Soc. 20. Nr. 10. 49—52. Juni 1934. Cleveland, Ohio, HARSHAW Chem. Co.) KUTZELNIGG.

**Karl Halfmann**, *Plattierte Bleche und ihre Verarbeitung*. Die Herst., Verarbeitung u. Anwendung der nach dem Schweiß- u. Heißwalzverf. plattierten Bleche wird beschrieben. Plattierungsmetall ist entweder Rein-Ni, Ni-Cu, Cu, Tombak oder Messing. Die Flußstahlbleche erhalten gewöhnlich einen Überzug von 20, 10 oder 5% der Gesamtstärke (dünnere Plattierungen nur aus Rein-Ni). Die Plattierung läßt sich mechan. vom Metallkern nicht mehr trennen. Da sie porenfrei ist, bietet sie guten Schutz vor Korrosion. Aus Ni-plattiertem Stahlblech werden z. B. Behälterwagen für Alkalilaugen hergestellt. (Z. Ver. dtsh. Ing. 78. 1421—22. 8/12. 1934. Schwerte, Ruhr.) KUTZELNIGG.

**F. J. Bullen**, *Korrosionserscheinungen an Rohren*. Beschreibung von verschiedenen in der Praxis beobachteten merkwürdigen Korrosionserscheinungen: In den beiden ersten Fällen wird eine an Kühlrohren festgestellte Öl/W.-Korrosion geschildert, deren Ursache in einer teilweisen Belüftung zu suchen ist, während in dem anderen mitgeteilten Falle, der das Auftreten von Korrosionserscheinungen in Stopfbüchsen an Rohrleitungen, die an Motorbooten unterhalb der Wasserlinie angebracht waren, behandelt, die Korrosion durch die Hydrolyse des in der Packung befindlichen Leinöls durch das Seewasser hervorgerufen worden war. Vf. weist auf die Gefahr einer Korrosion durch Öl/W. hin, gegen die kein Metall oder Legierung beständig ist. (Metallurgist 1934. 183—86; Beil. zu Engineer.) FRANKE.

**L. W. Haase**, *Zur Frage der Korrosion von Kupfer*. Übersicht über die eine Korrosion von Cu, bei dessen Verwendung als Baustoff für Kalt- u. Warmwasserleitungen, Warmwasserbereiter, -speicher u. dgl., beeinflussenden Faktoren: Durch Verzinnung, unter gleichzeitiger Anwendung von Pb, tritt an der Werkstoffseite in härteren u. zugleich O<sub>2</sub>-haltigen Wässern Lochfraß am Cu auf, während an Lötstellen häufig Zerstörungen durch Bldg. von Zinnbronzen infolge Überhitzungen beobachtet werden. An der Wasserseite werden Lochfräßererscheinungen, hervorgerufen durch oxydierte Fe-Verbb., die mit dem Cu ein Korrosionselement bilden, u. durch event. vorhandene Möglichkeiten zur Bldg. eines Belüftungselementes festgestellt. Vf. empfiehlt durch techn. Maßnahmen oder chem. Zusätze die schädliche Wrkg. des O<sub>2</sub> in den Rohrleitungen zu vermindern u. durch Zwischenschaltung eines einfachen, rückspülbaren Filters aus Permutit oder Magnomasse derartige Schäden zu verhüten. (Metallwirtsch., Metallwiss., Metalltechn. 14. 32—33. 11/1. 1935.) FRANKE.

**Robert De Wilde**, *Die Korrosion von Aluminium in Brauereien*. Im ersten Teil seiner Arbeit führte Vf. die Messung des Korrosionspotentials von Al-Proben in einem Elektrolyten aus einer 2%ig. KCl- bzw. NaCl-Lsg. durch Best. des Potentialabfalles jeder Elektrode für sich gegenüber einer Kalomelektrode durch u. stellte dabei fest, daß eine genaue Best. des Potentials für eine gegebene Al-Probe unmöglich ist, da das Al infolge seiner Aktivitätszunahme im Verlauf der Korrosion unedler wird u. daher die Werte steigen. — Der zweite Teil des Aufsatzes behandelt die Unters. der Potential- u. Intensitätsveränderung von Al während der Gärung. Die Gegenüberstellung nicht isolierter gebeizter Al-Elektroden derselben Beschaffenheit ergab eine



unregelmäßige Änderung des Potentialunterschiedes, besonders während der ersten Stunden der Gärung, im Gegensatz zu den ungebeizten Elektroden, bei denen die Korrosion erst bei genügendem Säuregeh. des Elektrolyten lebhafter wurde, u. verringerte sich dann allmählich, um nach 75 Stdn. einen konstanten Wert zu erreichen, der weit unterhalb des Anfangswertes lag. Bei Anwendung nicht gebeizter Elektroden lagen die Potentialdifferenzen noch unter diesen Werten. Diese Erscheinung war am deutlichsten bei vorher kaltverformtem Al zu beobachten, das sich äußerst akt., besonders bei Beginn der Korrosion, zeigte. — Als Ursache der lokalen Korrosion wurde die Berührung der heterogenen Oberfläche mit der leitenden Fl. u. die Lokalelementbildung zwischen der anod. Oberfläche u. der kathod., wie Si u. Fe, erkannt. Hinzu kommt noch, daß der sich am Anfang der Gärung bildende Schutzfilm des Al im Verlauf der Gärung angegriffen wird. Die Intensitätsveränderung, bei Beginn der Gärung schwach u. gegen Ende stärker, hängt sehr vom Grad der vorangegangenen Kaltverformung ab u. erreicht bei stark kaltverformtem Al den 5-fachen Wert des geglihten Al. — Bei Anwendung von nicht isolierten geglihten Al verformten Al-Elektroden ließ sich keine fühlbare Veränderung des Potentialunterschiedes feststellen, da er sich während des ganzen Gärungsprozesses fast konstant hielt, während die Intensität von hohen Anfangswerten schnell auf einen Mittelwert von 10,5 Mikroamp. zurückfiel. — Kurven von Korrosionsverss. mit nicht isolierten Al/Cu-Elektroden zeigten nach einer Gärungsdauer von 20 Stdn. einen ausgeprägten Wendepunkt: plötzliche Vergrößerung des Potentialunterschiedes, der ein langsames Abfallen folgt. Auch die Intensitätskurven zeigten denselben Wendepunkt: die Steigerung der Intensität nach 20 Stdn. weist auf einen Angriff des Metalls hin, der durch die Zunahme des Säuregeh. der Maische begünstigt wird, da deren  $p_H$ -Wert sich in den ersten Stunden des Gärungsprozesses stabilisiert u. dieser Vorgang fällt mit dem Auftreten des Wendepunktes zusammen. Die bei Anwendung der Al/Cu-Elektroden beobachteten Intensitäten erreichen den 2000-fachen Betrag der bei zwei Al-Elektroden gleicher Beschaffenheit festgestellten Werte. — Aus den Verss. geht hervor, daß besonders das vorher kaltverformte Al eine große Empfindlichkeit gegen elektrochem. Korrosion zeigt u. dessen Verwendung in der Praxis folglich zu vermeiden u. durch ausgeglihtes Al zu ersetzen ist. Auch örtliche Verformungen sind aus dem gleichen Grunde zu unterlassen. Die Anwendung von Al größten Reinheitsgrades (99,6% Al) ist eine unbedingte Notwendigkeit. Vf. zieht zum Schluß die sich aus seinen Verss. für die Beschaffenheit u. Aufstellung von Gärbottichen ergebenden Folgerungen. (Ann. Zymol. [Bruxelles] [2] 1. 365—87. Dez. 1934.)

FRANKE.

**W. Wiederholt**, *Über die Bedeutung und den derzeitigen Stand der Korrosionsforschung*. Übersicht über den heutigen Stand der Kenntnisse auf dem Gebiete der Korrosionsforschung. (Chemiker - Ztg. 59. 25—28. 5/1. 1935. Berlin - Charlottenburg.)

FRANKE.

**Igor Soubotin**, Frankreich, *Aufarbeitung von Erzen*, die bei Erhitzung oder Oxydation flüchtige Stoffe abgeben, besonders von sulfid. Erzen mit Gehh. an As, Sb, Pb, Cu u. Edelmetallen. Die feinst gemahlene Erze werden in Gasen suspendiert in einen Ofenraum einblasen, wo sie mit genau bemessenen  $O_2$ -Mengen in Berührung kommen. Um die Bildung von nichtflüchtigen Oxyden mit hohen Gehh. an  $O_2$ , z. B. von Sb-Oxyden, zu verhüten, bläst man am Ende des Ofenraumes einen reduzierenden Stoff, z. B. ein KW-stofföl oder Kohlenstaub, ein. Die flüchtigen Verbh. werden in Niederschlagsapp. durch fraktionierte Kondensation getrennt. (F. P. 763 496 vom 6/11. 1933, ausg. 1/5. 1934.)

GEISLER.

**Cass L. Kennicott**, Flossmoor, Ill., V. St. A., *Erzbehandlung*. Durch ein Bad, welches geschmolzene Sulfide enthält, wird  $SO_2$  geblasen; es werden Oxyde gebildet, S wird frei. Zweckmäßig wird zunächst durch ein Sulfide enthaltendes Bad  $O_2$  geblasen, um metall. Oxyde u.  $SO_2$  zu bilden; das erhaltene  $SO_2$  wird dann durch ein ebensolches anderes Bad geblasen, wodurch hier metall. Oxyde gebildet werden u. elementarer S frei wird. Die Oxyde werden durch Einführen von H zers. u. so das Bad durch Bldg. von W.-Dampf gereinigt. (A. P. 1 958 581 vom 18/4. 1932, ausg. 15/5. 1934.)

HABEL.

**Fried. Krupp Akt.-Ges.**, *Friedrich-Alfred-Hütte* (Erfinder: Max Brackelsberg), Rheinhausen, *Vorbereitung von Feinerzen zwecks Herstellung von Kugelgeröll*, dad. gek., daß Feinerze, die infolge ihrer Beschaffenheit an sich zur Bldg. von Geröll nicht oder nur wenig geeignet sind, hierzu durch mehlfine Zusätze geeignet gemacht



werden, die weder backfähig sind, noch chem. einwirken, noch hydraul. binden u. den Schmelzvorgang im Hochofen nicht ungünstig beeinflussen, wie z. B. andere Erze, Kiesabbrände, Gichtstaub, Schlacken, Phosphate, Kalksteine oder für kalkreiche Feinerze auch saure Zuschläge, wie Sand oder Schiefer. — Durch diese feinst körnigen Zusätze überziehen sich bei W.-Zusatz die im Verhältnis zu den Zusätzen gröberen Feinerzkörner (z. B. Grängesberg- oder Gellivara-Mulm) in der zur Geröllldg. geeigneten Vorr. mit einem schleimigen Überzug, der das Abgleiten der Feinerzkörner aneinander verhindert u. die Hohlräume zwischen den Feinerzkörnern ausfüllt u. dad. das Zusammenrollen zu Geröllkugeln ermöglicht. (D. R. P. 595 860 Kl. 18a vom 19/11. 1932, ausg. 10/7. 1934.) HABEL.

**Chas. W. Gutzzeit**, New York, N. Y., übert. von: **William H. Keen**, Albany, N. Y., V. St. A., *Korrosionssichere Legierungen*. Der Stahl enthält 3—20% Cr, 0,25 bis 10% Ni, 0,10—3% Mg, Rest Fe. Bei 0,2—0,5% C-Geh. sollen vorhanden sein 15 bis 20% Cr, 3% Ni u. 0,1—1% Mg, bei 0,1—0,2% C sollen vorhanden sein 10—20% Cr, 6—10% Ni u. 0,1—3% Mg. — Gegenüber den Cr-Stählen besitzt der neue Stahl größere Härte u. Zähigkeit, sowie leichtere Schmie- u. Lufthärtbarkeit. (A. P. 1 962 599 vom 11/6. 1932, ausg. 12/6. 1934.) HABEL.

**Percy A. E. Armstrong**, Beverly Hills, Calif., V. St. A., *Korrosionsbeständige Eisenlegierung mit Chrom, Nickel, Mangan und Kupfer* u. zwar mit 12—30% Cr, 8 bis 30% Ni, 1—3% Cu u. 2—12% Mn; der Mn-Geh. soll höher als der Cu-Geh. sein, aber nicht mehr als 5-mal soviel betragen; der Si-Geh. soll unter 3% liegen. Eine gegen H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> oder HNO<sub>3</sub> beständige Legierung enthält 18% Cr, 8% Ni, 1,5—2,5% Cu, 2 bis 4% Mn, Mn > Cu, bis 0,15% C, unter 1% Si. — Die Legierungen sind stabil-austenit., leicht be- u. verarbeitbar u. korrosionsbeständig, insbesondere auch gegen interkristalline Korrosion. (A. P. 1 962 702 vom 14/12. 1933, ausg. 12/6. 1934.) HABEL.

**Chas. W. Gutzzeit**, New York, übert. von: **William H. Keen**, Albany, N. Y., V. St. A., *Stahllegierung mit 18% W, 4% Cr, 1% V u. 3% B*, die durch Zusammenfrühen von Stahl u. B im elektr. Lichtbogen erhalten ist. — Der Stahl wird im Gußzustand verwendet, entweder ohne jede Wärmebehandlung oder nach langsamer Abkühlung zur Vermeidung von Spannungen, u. eignet sich als Schnelldrehstahl, z. B. als aufgelötetes Schneidplättchen. (A. P. 1 962 598 vom 3/6. 1930, ausg. 12/6. 1934.) HABEL.

**Fried. Krupp Akt.-Ges.**, Essen, *Homogene Panzerplatte aus Stahllegierungen mit ca. 0,12—0,42% C, ca. 2—3,75% Cr, ca. 0,2—1% Mo u. gegebenenfalls bis ca. 3% Ni*, wobei der Mo-Geh. durch den 1,5—3-fachen W-Geh. ersetzt sein kann, dad. gek., daß dem angegebenen C-Intervall entsprechend die Summe des Cr- u. Ni-Geh. unter den aus einer beigefügten Kurve entnehmbaren Werten zwischen 6,2 u. 5,5% liegt. Mit zunehmender Stärke der Platte steigt der Summeh. an Cr u. Ni. Als Beispiel sind angegeben: Panzerplatte von 120 mm Stärke mit 0,39% C, 2,5% Cr, 1,8% Ni, 0,45% Mo. Panzerplatte von 100 mm Stärke mit ca. 0,19% C, 2,3% Cr, 0,4% Mo u. 1,5% Ni. Panzerplatte von 80 mm Stärke mit 0,32% C, 2,6% Cr, 0,6% Ni, 0,38% Mo. Panzerplatte von 70 mm Stärke mit 0,2% C, 2,4% Cr, 0,4% Mo, ohne Ni. Warmbehandlung: einfaches Glühen bei Temp. bis ca. 750° oder Härten u. bei Temp. bis ca. 700° anlassen. — Die durch Walzen oder Gießen hergestellte Panzerplatte besitzt hohe Zähigkeit u. Widerstandsfähigkeit gegen auftreffende Geschosse, vor allem beim Schrägbeschuß, sowie große Sicherheit gegen den Durchschlag von Sprenggranaten. (Oe. P. 139 422 vom 4/11. 1932, ausg. 10/11. 1934. D. Prior. 15/12. 1931. F. P. 745 115 vom 4/11. 1932, ausg. 5/5. 1933. D. Prior. 15/12. 1931.) HABEL.

**Kinzoku Zairyo Kenkyusho**, Japan (Erfinder: **Kotaro Honda**), *Stahllegierung für Dauermagnete mit 3—50% Ni, 1—50% Ti u. als Rest Fe sowie sehr kleine Verunreinigungen, insbesondere mit 10,1—40% Ni, 8,1—40% Ti*. Ferner kann der Stahl noch 0,01—50% Co oder bis 20% Cu, Mo, W, Cr, Al, As, V u. Mn enthalten. Die Dauermagnete, insbesondere mit einem kleinen Abmessungsverhältnis, zeigen bei Temp.-Schwankungen u. mechan. Erschütterungen gleichbleibende magnet. Eigg. u. besitzen eine besonders hohe Koerzitivkraft. (F. P. 764 375 vom 25/11. 1933, ausg. 19/5. 1934. Japan. Prior. 1/5. 1933.) HABEL.

**Douglas G. Anderson**, Elmira, N. Y., V. St. A., *Stahl für Konusringe mit 0,8 bis 1,1% C, 0,6—0,9% Mn u. 0,15—0,25% V*; die Härtung erfolgt in Öl. — Der Stahl besitzt große Härte u. Elastizität u. ist geeignet für Spannfutter u. Vorschubdaumen an automat. Drehbänken oder Schraubenmaschinen. (A. P. 1 952 575 vom 11/12. 1931, ausg. 27/3. 1934.) HABEL.



**United Verde Copper Co.**, übert. von: **Oliver C. Ralston**, Clarkdale, Arizona, V. St. A., *Aufbereitung von pyritischen Kupferkies und Eisenzinkblende enthaltenden Erzen*. Eine aus den Erzen hergestellte Trübe wird mit CaO u. einem Cyanid behandelt, worauf die in Lsg. gegangenen Teile von dem Ungel. getrennt werden. Dann flотиert man den Rückstand unter Abscheidung eines an Cu-reichen Konzentrates. Nach Zusatz eines Alkalimetallsalzes wird die Trübe nochmals flотиert, wobei ein an Zn reicher Schaum anfällt. (Can. P. 327 698 vom 24/9. 1930, ausg. 15/11. 1932.) GEISZLER.

**General Manganese Corp.**, übert. von: **John D. MacCarthy**, Detroit, und **Andrew T. Sweet**, Houghton, Mich., V. St. A., *Auslaugen von carbonatischen Manganerzen*, besonders solchen mit geringen Gehh. an Mn. Die Erfindung beruht auf der Erkenntnis, daß in den Erzen vor dem Fe u. anderen Verunreinigungen zuerst das Mn in Lsg. übergeführt wird. Um daher eine möglichst reine Mn-Lsg. zu erhalten, wird mit einer genau bemessenen Menge Lösungsm., z. B. einer Lsg. von Cl<sub>2</sub> oder einem Chlorid oder Sulfat oder HCl, zweckmäßig unter Laugung nach dem Gegenstromprinzip gearbeitet. Bei Verwendung von HCl soll die Säure in den vorhergehenden Stufen so weit abgestumpft sein, daß die auf das frische Erz zur Einw. kommende Fl. nur noch höchstens 1% an freier Säure enthält. Die abfließende Mn-haltige Lsg., die neben Mn in der Hauptsache nur noch Ca enthält, kann elektrolyt. auf Mn verarbeitet werden. Man kann das Mn aber auch mittels MgO als Hydroxyd ausfällen u. durch Glühen in Mn<sub>2</sub>O<sub>4</sub> überführen. (A. P. 1 962 160 vom 29/4. 1929, ausg. 12/6. 1934.) GEISZLER.

**American Smelting and Refining Co.**, New York, V. St. A., *Elektrolytische Abscheidung von Cadmium*, z. B. aus mit H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> angesäuerten CdSO<sub>4</sub>-Lsgg., unter Verwendung von unl. Anoden, z. B. aus Ferrosilicium. Zur Erzielung glatter Kathoden aus Cd setzt man dem Elektrolyten eine M. zu, die durch Erhitzen eines Getreideerzeugnisses erhalten wurde oder einen Auszug aus einem solchen Erzeugnis. Ein geeignetes Zusatzmittel wurde z. B. durch Erhitzen einer Mischung aus gleichen Teilen Weizenmehl u. Kleie, sowie einer kleinen Menge Melasse auf 190° erhalten. Nach Feinmahlen ist die M. gebrauchsfertig. Man kann dem Elektrolyten auch einen wss. Auszug von ihr zusetzen. Der Zusatz hat noch den Vorteil, daß auf der Badoberfläche ein Schaum erzeugt wird, der die Bldg. von die Umgebung störenden Säurenebeln verhindert. (E. P. 417 419 vom 18/10. 1933, ausg. 1/11. 1934.) GEISZLER.

**Klipstein Processes, Inc.**, Newark, N. J., übert. von: **Bernard H. Jacobson**, Charleston, W. Va., V. St. A., *Schmelzen von Metallen*, besonders Al, sowie Zn, Sn, Sb u. Fe. Auf das in Form von Spänen oder anderen kleinstückigen oder feinkörnigen Abfällen vorliegende Metall läßt man Cl<sub>2</sub> einwirken. Die dabei frei werdende Rk.-Wärme dient zum Schmelzen des nicht chlorierten Metalls. Durch Einführung von Br<sub>2</sub>, das schon in k. Zustand mit dem Metall reagiert, wird das Verf. eingeleitet. Dadurch, daß die Schmelzwärme im Innern des Ofenraumes erzeugt wird, findet kein Angriff der Seitenwände statt. Das gebildete AlCl<sub>3</sub> dest. schon bei niedriger Temp. ab, so daß nur geringe Wärmemengen aus dem Schmelzraum abgeführt werden. (A. P. 1 953 936 vom 17/1. 1931, ausg. 10/4. 1934.) GEISZLER.

**Murex Welding Processes Ltd.**, London (Erfinder: **Aubrey Thomas Roberts**), *Flußmittelüberzug auf Schweißelektroden*. Der Überzug enthält neben SiO<sub>2</sub> oder Silicaten u. Carbonaten oder Oxyden von Ca, Ba, Al, V, Mn, Fe, Zr, U das zu schweißende Metall in Pulverform, sowie einen Zus. von TiO<sub>2</sub>, z. B. besteht der Überzug aus 15% TiO<sub>2</sub>, 25 Fe-Pulver, 50 Silicat, 10 CaCO<sub>3</sub>. Die hiermit überzogenen Elektroden erzeugen porenfreie Schweißnähte. (Aust. P. 16 973/1934 vom 29/3. 1934, ausg. 11/10. 1934. E. Prior. 31/3. 1933.) MARKHOFF.

**International Latex Processes Ltd.**, St. Peter's Port, Guernsey, Kanalinseln, übert. von: **Naugatuck Chemical Co.**, Connecticut, **Frank Leo Mc Laughlin**, Michigan, V. St. A., *Zeitlicher Schutz von hochglanzpolierten Oberflächen, z. B. Metallen*, dad. gek., daß die Flächen mit Papier, Gewebe o. dgl. unter Zuhilfenahme von nach dem Trocknen unklebrigem Kautschuk, aus Latex gewonnen, überzogen werden. — Dem Latex können zweckmäßig Weichmacher, wie Harzöl, Harz, Pech in wss. Dispersion u. Schutzkolloide beigegeben sein; auch vulkanisierende u. vor Alterung schützende Zusatzstoffe können Verwendung finden. (Aust. P. 13 699/1933 vom 29/7. 1933, ausg. 30/8. 1934. A. Prior. 30/7. 1932.) SCHREIBER.

[russ.] **Iwan Filippowitsch Afonski** u. **A. A. Kroschkin**, Salzäder zur therm. Behandlung. Leningrad-Moskau-Swerdlowsk: Gosmetallurgisdat 1934. (II, 66 S.) Rbl. 1.75.



- [russ.] Nikolai Alexojewitsch Bartels, Die Metalle, ihre Eig. u. Anwendungen (Metallkunde). Leningrad-Moskau-Swerdlowsk: Metallurgisdat 1934. (217 S.) Rbl. 2.80.
- [russ.] P. J. Baschurow, Die Zinkdestillation. Moskau-Leningrad-Swerdlowsk: Metallurgisdat 1934. (42 S.) 50 Kop.
- [russ.] Georgi Antonowitsch Kaschtschenko, Lehrbuch der allgemeinen Metallographie. Teil 1. Grundlagen der Metallographie. Theorie der Krystallisation der Metalle und Legierungen u. über die metallograph. Methoden ihrer Untersuchung. Leningrad-Moskau-Swerdlowsk: Metallurgisdat 1934. (236 S.) 3 Rbl.
- [russ.] J. M. Lachtin, Metalle für den Flugzeugbau u. ihre thermische Bearbeitung. Moskau-Leningrad: Gosmaschmetisdat 1934. (319 S.) Rbl. 3.40.

## IX. Organische Industrie.

E. W. Reid, *Technisch verwendete Alkohole*. Vortrag über die Entw. der Gewinnung von Alkoholen, ihr Lösungsvermögen, ihre Giftigkeitseig. u. ihre Verwendung in der Technik; besonders in der Textilindustrie ist mit einem steigenden Verbrauch an Alkoholen zu rechnen. (Chem. metallurg. Engng. 41. 576—78. Nov. 1934. Pittsburgh, Pa., Melloninst. f. industr. Forsch.) R. K. MÜLLER.

A. L. Ruscchtschinski, *Die Möglichkeiten der Synthese wertvoller aromatischer Aldehyde aus neuen Ausgangsstoffen*. Vf. erörtert zunächst die Möglichkeiten zur Herst. von Aldehyden, wie Vanillin, Burbonal u. Heliotropin, durch Kondensation von KW-stoffen, Phenolen oder Phenoläthern mit Mesoxalester über das Carbinol u. die  $\alpha$ -Ketonsäure, doch kommt ein derartiges Verf. — infolge der verschiedenen bestehenden Schwierigkeiten zur Darst. des Mesoxalesters — beim derzeitigen Stande der russ. chem. Industrie nicht in Frage. Eine bessere Grundlage bietet die bekannte Red. des Phthalsäureanhydrids über die Aldehydcarbonsäure zum Benzaldehyd, die bei Anwendung geeignet substituierter Phthalsäuren die gewünschten Aldehyde liefern würde. Vf. beschreibt sodann die Chlorierung des phthalsäuren Na zur 4-Chlorphthalsäure, die mit NaOH bei 165—175° die bekannte 4-Oxyphthalsäure in theoret. Ausbeute lieferte; beide Säuren würden als geeignete Zwischenprodd. zur Herst. von Dioxiphthalsäuren dienen können. Zum Studium der reduzierenden Pyrolyse stellen z. B. Hydrastsäure, Metahemipinsäure, Hemipinsäure, Opiansäure u. a. geeignete Objekte dar. (C. R. Acad. Sci., U. R. S. S. Ser. A. [russ.: Doklady Akademii Nauk S. S. R. Sser. A.] [N. S.] 1933. 118—21. Wissenschaftl. Forschungsinstitut OMZK.) SCHICKE.

Eugène Cattelain, *Eine bemerkenswerte Errungenschaft der modernen Chemie: der synthetische Campher*. (Rev. gén. Sci. pures appl. 45. 681—87. 31/12. 1934.) PANG.

—, *Synthetischer Campher*. Schriftumsübersicht. (G. Chimici 28. 336—39. 390—93. 1934.) GRIMME.

Jon Gaathaug, Oslo, Norwegen, *Herstellung von Trihalogenacetaldehydnitrat*, z. B. Chloralnitrat. Man läßt Trihalogenacetaldehyd bei so niedriger Temp., z. B. unterhalb von 20°, mit HNO<sub>3</sub> reagieren, daß sich eine Verb. beider Stoffe ergibt. Eine Ausführungsform des Verf. besteht darin, daß man in bekannter Weise A. mit Cl unter Bldg. von Chloral behandelt u. unter Abkühlung HNO<sub>3</sub> zuleitet. Die bei der Rk. erhaltene HCl kann elektrolyt. gespalten werden; das erhaltene Cl kehrt in den Prozeß zurück. Für die Durchführung des Verf. eignet sich insbesondere eine 20—35%ig. HNO<sub>3</sub>. (N. P. 54 575 vom 29/6. 1933, ausg. 5/11. 1934.) DREWS.

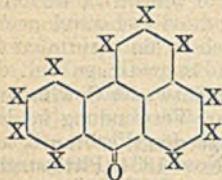
Alterum Kredit-Akt.-Ges., Berlin, *Durchführung der Cyanisierung von Natriumcarbonat-Kohlegemischen mit Stickstoff*, deren Alkalianteil aus NaCl oder Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> durch geeignete Umsetzung gewonnen ist, dad. gek., daß 1. man N<sub>2</sub> verwendet, der aus Abfallgasen, die 5—20% CO<sub>2</sub> neben N<sub>2</sub> enthalten, durch Behandlung mit dem bei der Verseifung von Cyaniden anfallenden, Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> u. verunreinigtes NaOH enthaltenden Prod. gewonnen wird. — 2. man entweder das gesamte Alkali des Cyanidverseifungsprod. durch Behandlung mit den CO<sub>2</sub> u. N<sub>2</sub> enthaltenden Abgasen in Bicarbonat oder aber nur das als Hydroxyd vorhandene Alkali in Carbonat überführt. (D. R. P. 606 347 Kl. 12 k vom 24/3. 1932, ausg. 30/11. 1934.) MAAS.

E. A. Tzofin und K. Tschchikwadze, U. S. S. R., *Darstellung der Methyl- und Äthylester der Amidosalicylsäure*. Salicylsäureamid wird in Ggw. von Na-Äthylat oder -Methylat mit Monochloressigestern kondensiert. (Russ. P. 31 432 vom 13/2. 1933, ausg. 31/8. 1933.) RICHTER.



**Consolidirte Alkaliwerke, Westergeln** (Erfinder: **Paul Schächterle**), *Herstellung ölarziger chlorierter Naphthaline*, dad. gek., daß  $C_{10}H_8$  ohne Zusatz von Katalysatoren bei Temp. unterhalb  $100^\circ$  unter Belichtung chloriert wird, bis es etwa 50% oder mehr  $Cl_2$  gebunden hat, u. das erhaltene Prod. einer geeigneten Reinigung unterworfen wird. (D. R. P. 605 780 Kl. 12 o vom 11/8. 1931, ausg. 26/11. 1934.) KÖNIG.

**General Aniline Works Inc., New York, N. Y., V. St. A.**, übert. von: **Max Albert Kunz**, Mannheim, und **Karl Köberle**, Ludwigshafen a. Rh., *Herstellung von Halogenbenzanthronen*. Die Halogenierung wird in Ggw. von  $H_2SO_4$  oder  $HClSO_3$  u. S, Se, J,



Fe, As, Sb, Bi, Hg oder deren Verb. bei einer  $100^\circ$  nicht überschreitenden Temp. durchgeführt. Der Ausgangsstoff hat die nebensteh. allgemeine Formel, worin ein X = H, Halogen oder Methylgruppe u. die anderen X = H sind. Man stellt hiernach z. B. das *Dibrombenzanthron* mit F. 240 bis  $248^\circ$  her als gelbes, krystallines Pulver, indem man 23 (Teile) Benzanthron in 200  $HClSO_3$  löst u. nach Hinzufügen von 2 S u. 17 Br auf  $40-50^\circ$  erwärmt. Schließlich werden noch 200  $H_2SO_4$  zugesetzt u. die Fl. in W. gegossen.

Nach dem Aufkochen des W., Umkrystallisieren u. Filtrieren erhält man das *Dibrombenzanthron*, das wahrscheinlich ein Gemisch aus 1,6- u. 1,7-*Dibrombenzanthron* ist. — Bei Verwendung von nur 8,8 Br entsteht das *Monobrombenzanthron*. — Aus 26,8 6-Chlorbenzanthron, 20 Br, 1 J, 1 S u. 260  $HClSO_3$  bei  $0^\circ$ , nach langsamem Erwärmen auf  $40^\circ$  während 2 Stdn. u. schließlich auf  $65^\circ$  entsteht das 6-*Chlordibrombenzanthron*. F.  $280^\circ$ . (Vgl. auch D. R. P. 563 997; C. 1933. I. 851.) (A. P. 1 955 135 vom 20/8. 1932, ausg. 17/4. 1934. D. Prior. 13/3. 1928.) SCHINDLER.

## X. Färberei. Organische Farbstoffe.

**P. Bellecour**, *Dies und das über Färberei und Appretur von Seidenwaren*. (Anfang vgl. C. 1935. I. 476.) Allgemeine Übersicht. (Ind. textile 51. 605—06. Nov. 1934.) FRIEDEMANN.

**Justin-Mueller**, *Anilinschwarz mit Nitrobenzol*. (Rev. gén. Teinture, Impress., Blanchiment, Apprêt 12. 827—29. Nov. 1934. — C. 1935. I. 633.) SÜVERN.

**H. Metz**, *Schnell fixierbare Farbstoffe auf Naturseide*. Auf erschwelter u. unerschwerter Seide durch 10 Minuten langes Dämpfen fixierbare saure, Küpen- u. Indanthrenfarbstoffe sind genannt, Druckvorschrift. (Melliands Textilber. 15. 561 bis 562. 1934.) SÜVERN.

—, *Halbwollfärberei*. Verschlechterung der Weichheit u. Reißfestigkeit einbadig gefärbter *Halbwolle* kann folgende Ursachen haben: ungenügendes Auswaschen des Alkalis nach der Wäsche, zu hoher Salzgeh. im Färbebade, hartes W. u. falsche Appretur. (Dtsch. Färber-Ztg. 70. 570. 30/12. 1934.) FRIEDEMANN.

**G. Simonin**, *Die Verwendung von Weich- und Hartgummi in der Industrie der Seidefärberei*. (Vgl. C. 1934. II. 1380.) Es ist geschildert, wo beim Abkochen, Bleichen, Erschweren, Färben u. Appretieren von Seide Weich- u. Hartgummi vorteilhaft zum Auskleiden oder Überziehen von Apparatenteilen verwendet werden kann. (Rev. gén. Teinture, Impress., Blanchiment, Apprêt 12. 702—07. 773—75. 849—53. Nov. 1934.) SÜVERN.

**Harold L. Jones und Edward Smith**, *Bemerkungen über die colorimetrische Bestimmung des pH von oberflächenaktiven Lösungen von Textilhilfsmitteln*. Vff. haben in Übereinstimmung mit MOSHER (C. 1930. I. 3100), BURTON u. ROBERTSHAW (C. 1934. I. 1756) u. HARTLEY (C. 1934. II. 1166) festgestellt, daß bei Anwesenheit von Seife oder Textilhilfsmitteln die colorimetr. pH-Messungen Abweichungen aufweisen. Vff. zogen zu ihren Vers. heran: als Vertreter der Fettalkoholsulfate *Gardinol WA conc.* u. *-CA*, *Brillantavirol L-142* u. *Lanaclarin LM*; als sulfonierten Oleylalkohol das *Brillantavirol L-144*; als alkyliertes Naphthalin-Na-Sulfonat das *Alkanol B*; als Ölsäurederiv. mit Taurin resp. Äthionsäure die *Igepone T* u. *AP*; als hochsulfoniertes Öl das *Praestabilitöl*. Durch Vergleich von mit W. bzw. mit Prüflsg. verdünnter Pufferlsg. nach CLARK konnten Vff. zeigen, daß sich je nach Art u. Konz. des Textilhilfsmittels u. des Indicators Abweichungen vom richtigen Wert ergeben, die bei 0,5% Textilhilfsmittel schon 0,2—1,0 betragen; mit alleiniger Ausnahme des *La Motte-Gelb-Indicators* erfolgt die Verschiebung stets nach der sauren Seite. Dialysiert man die mit Textilhilfsmitteln versetzten Lsgg.



durch eine *Cellophanmembran*, so erhält man bei  $pH = 5-7$  nach 1 Stde., bei  $pH = 9$  nach 3 Stdn. Dialyse gute Werte. (Amer. Dyestuff Reporter 23. 423—27. 1934.) FRIEDE.

R. Haller und L. Wyszewianski, *Spektrographische Aufnahmen an gefärbten Cellophanfolien*. Cellophanfolien von 0,03 mm Dicke sind überraschend gut durchlässig auch für UV.-Strahlung. Spektrograph. Aufnahmen von Farbstoffen lassen sich in der Weise ausführen, daß man vor die Öffnung des Spektrographen statt der Cuvette mit der Farbstofflsg. eine gefärbte Cellophanfolie hält, die spezif. Absorption des Lösungsm. im Ultraviolett fällt fort, man hat in einer fertigen Färbung die gleichen Verhältnisse wie in einer Baumwoll- oder Viscosefaser. Mit Hilfe von gefärbten Cellophanfolien lassen sich alle Veränderungen, die ein Farbstoff auf der Faser durchmacht, spektrograph. verfolgen. Seifung der Färbungen mit Küpenfarbstoffen verursacht im allgemeinen eine bedeutende Verminderung der Absorption im kurzwelligeren Teil des Spektrums. (Melliands Textilber. 16. 41—42. Jan. 1935. Basel.) SÜVERN.

E. I. du Pont de Nemours & Co., übert. von: Ivan Gubelmann, Wilmington, Del., V. St. A., *Küpenfarbstoffpasten*, gek. durch einen Geh. an dem wasserlöslichen Rk.-Prod., das durch Überleiten von Ammoniakgas über eine alkoh. Lsg. von *Dichlorhydrin* (I) bei mäßig erhöhter Temp. u. gewöhnlichem Druck u. darauffolgende Behandlung mit Ätzalkalien erhältlich ist. — Man erwärmt eine Lsg. von 400 g I in 3200 g A. 95%ig in einem Gefäß auf etwa 65° u. leitet gasförmige  $NH_3$  über die Oberfläche der durch Rühren in Bewegung gehaltenen Fl. bis zur Absorption von 200 g  $NH_3$  (Dauer etwa 2 Tage). Dann werden 840 g einer 10%ig. alkoh. NaOH-Lsg. hinzugefügt. Die Mischung wird noch 1 Stde. gerührt, abgekühlt u. filtriert. Das Filtrat wird bis auf 1000 g eingedampft, abgekühlt u. nochmals filtriert. Dieses Filtrat wird zur Entfernung von W. zweckmäßig unter Vakuum eingedampft. Es hinterbleibt ein in der Wärme zähfl., beim Abkühlen salbenartig festwerdendes, in W. u. A. l., nicht ohne Zers. dest. Prod. mit einem Geh. an 15,4% N u. 2,9% Cl. Es ist wahrscheinlich ein Gemisch von Epiaminohydrinverb. von der Zus.  $H_2C-CH-CH_2 \cdot N \begin{matrix} R' \\ | \\ R'' \end{matrix}$ , worin R' u. R'' die Gruppe  $-CH_2-CH-CH_2$  oder H darstellt. — Durch Vermischen dieses Prod. mit

Küpenfarbstoffen erhält man Pasten, die den gebräuchlichen Druckverdickungen für Zeugdruck zugesetzt werden. (A. P. 1 977 272 vom 13/8. 1931, ausg. 16/10. 1934.) SCHMALZ.

E. I. du Pont de Nemours & Co., Wilmington, Del., übert. von: Otto Stallmann, South Milwaukee, Wis., V. St. A., *Küpenfarbstoffdruckpasten*, gek. durch einen Geh. an in W. l. Rk.-Prodd. aus *Epichlorhydrin* (I) u.  $NH_3$ , die kein organ. gebundenes Cl enthalten. — 92 g I werden, gel. in 736 g Sprit oder Methanol, auf 60—70° erhitzt. Über die durch Rühren in Bewegung gehaltene Fl. wird während 20—30 Stdn. ein schwacher Strom von trockenem  $NH_3$  geleitet. Dann wird vom ausgeschiedenen  $NH_4Cl$  filtriert. Das Filtrat wird bei 65—75° mit einer 10%ig. alkoh. NaOH-Lsg. bis zur alkal. Rk. versetzt. Nach Filtrieren wird, zuletzt im Vakuum bei 100°, zur Trockne verdampft. Das zähfl. Prod. besteht wahrscheinlich aus Diäpichlorhydrinamin von der Zus.  $(CH_2-CH-CH_2)_2-NH$  (II) oder einem Polymeren dieser Verb. — Zu der oben ge-

nannten Lsg. von I in A. werden bei 60—65° unter Rühren während 2—3 Stdn. 43 g  $NaNH_2$  zugesetzt. Dann wird am Rückflußkühler  $\frac{1}{2}$  Stde. zum Sieden erhitzt, abgekühlt, filtriert u. wie oben aufgearbeitet. Das Endprod. ist ident. mit II u. kann durch Zusatz von  $HCl$ ,  $H_3PO_4$ , Anthrachinon-2-sulfonsäure in die entsprechenden Salze übergeführt werden. — Die Küpenfarbstoffe, insbesondere solche der Indanthrenreihe, werden mit diesen Verb. in geeignetem Verhältnis vermischt, u. die Gemische werden den gebräuchlichen Druckverdickungen für Zeugdruck zugesetzt. (A. P. 1 977 250 vom 12/5. 1933, ausg. 16/10. 1934.) SCHMALZ.

E. I. du Pont de Nemours & Co., Wilmington, Del., übert. von: Otto Stallmann, South Milwaukee, Wis., V. St. A., *Küpenfarbstoffdruckpasten*, gek. durch einen Geh. an in W. l. Rk.-Prodd. aus *Epichlorhydrin* (I) u. wasserlöslichen primären Aminen. — 92 g I werden in 736 g Sprit bei 65—70° gel. Über die durch Rühren in Bewegung gehaltene Fl. wird während 14 Stdn. ein schwacher Strom von *Monomethylamin* geleitet. Dann werden etwa 400 g einer 10%ig. alkoh. NaOH-Lsg. hinzugesetzt, worauf man die Temp. absinken läßt. Nach Filtrieren u. Eindampfen, zuletzt im Vakuum bei



100°, erhält man ein zählf. Prod. von der Zus.  $\text{CH}_2-\overset{\text{O}}{\underset{\text{O}}{\text{C}}}-\text{CH}-\text{CH}_2-\text{NH}-\text{CH}_3$ . Aus dieser

Base kann durch Zusatz von HCl, H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> oder Anthrachinonsulfonsäuren das entsprechende Salz hergestellt werden. — Durch Umsetzen von I mit *Monoäthanolamin*, *Äthylendiamin*, *Glucamin* oder *1-Aminobenzol-2-carbonsäure* erhält man entsprechende Epiphydrinamine. — Die Küpenfarbstoffe, insbesondere solche der Indanthrenreihe, werden mit diesen Verb. vermischt, u. die Gemische werden den gebräuchlichen Druckverdickungen für Zeugdruck zugesetzt. (A. P. 1 977 252 vom 12/5. 1933, ausg. 16/10. 1934.)

SCHMALZ.

**Durand & Huguenin Akt.-Ges.**, Basel, Schweiz, *Färben und Drucken von Textilstoffen mit Beizenfarbstoffen unter Verwendung von Chrombeize*, dad. gek., daß man dem Färbbad oder der Druckpaste noch *Milchsäure* (I) oder deren Salze, insbesondere *Chromlactat*, oder *Milchsäureester* (II) zusetzt. — Die Färbungen u. Drucke werden bei Mitverwendung von I, deren Salzen oder II lebhafter u. gleichmäßiger, u. die gefärbte Faser behält ihren weichen Griff. Gute Ergebnisse werden im Baumwolldruck von Hand mit Gummi arabicum-Verdickung erhalten. Auch Naturseide, *Kunstseide aus regenerierter Cellulose* u. Wolle sowie Mischgewebe aus den verschiedenen Fasern können mit gutem Erfolge nach dem Verf. bedruckt werden. Die Druckpasten enthalten zweckmäßig Harnstoff. (F. P. 770 437 vom 20/3. 1934, ausg. 13/9. 1934. D. Prior. 20/3. 1933.)

SCHMALZ.

**Gesellschaft für Chemische Industrie in Basel**, Basel, Schweiz, *Färben und Drucken von pflanzlichen Faserstoffen*, gek. durch die Mitverwendung von *Kondensationsprodd.* aus Harnstoff (I) oder Harnstoffderiv. u. Formaldehyd (II) in Ggw. von organ. Säuren oder organ. Basen. Zweckmäßig wird die Faser, die aus Baumwolle, *Kunstseide*, *Leinen*, *Jute*, *Ramie*, *Papier* bestehen kann, mit den die Säuren, z. B. Oxal-, Wein-, Citronen-, Malon-, Milch-, Benzoe-, Phthal- oder Salicylsäure, bzw. die Basen, z. B. Äthylendiamin, Triäthanolamin, Äthylamin, Methylaminacetat, Hexamethylentetraäthyl- oder -tetramethylamin, Anilin u. seine Deriv., enthaltenden Lsgg. der Verb., die z. B. durch Kondensation von I, *Thioharnstoff*, *Dicyandiamid*, *Cyanursäure*, *Biuret*, *Guanylharnstoff*, *Guanidin* oder des durch Erhitzen von I auf 160° während 12—48 Stdn. erhältlichen Gemisches mit II hergestellt werden können, vor dem Färben oder Drucken imprägniert u. dann einer Wärmebehandlung zwischen 100 u. 160° unterworfen, wobei Härtung erfolgt. Es zeigt sich dann, daß die in Ggw. der Basen behandelten Fasern gesteigerte Affinität für saure Farbstoffe u. die in Ggw. der Säuren behandelten Fasern gesteigerte Affinität für bas. Farbstoffe besitzen. Man kann aber auch Härtungs- u. Färbvorgang in einem Arbeitsgange durchführen, indem man z. B. Druckpasten die Kondensationsprodd. u. die Säuren oder Basen zusetzt, druckt u. durch Wärmebehandlung fixiert, am besten auf dampfgeheizten Zylindern. Die Härtung wird bei Anwesenheit mehrerer Basen beschleunigt. Einige Ausführungsbeispiele erläutern das Verf. (F. P. 769 307 vom 9/2. 1934, ausg. 24/8. 1934. A. Prior. 9/2. 1933.)

SCHMALZ.

**Heberlein & Co., Akt.-Ges.**, Wattwil, Schweiz, *Herstellung von Musterungen auf Kreppgeweben*, dad. gek., daß man Gewebe, in welchen sich überdrehte Garne im latenten Spannungszustand befinden, örtlich mit pergamentierend wirkenden Quellungsmitteln behandelt u. nachher den üblichen Veredlungsbehandlungen unterzieht. Nach einer besonderen Ausführungsform wird das Kreppgewebe zunächst einer oder mehreren Naßbehandlungen unterworfen, dann unter Spannung in einer oder beiden Geweberichtungen getrocknet u. hierauf örtlich pergamentiert. — Ein Baumwollschrumpfkreppgewebe, das in beiden Richtungen überdrehte Garne enthält (Rechts- u. Linksdraht), wird in üblicher Weise gebleicht, wodurch es unter Bldg. des Krepps eine starke Schrumpfung erfährt. Beim Trocknen wird das Gewebe sowohl in der Breiten-, als auch in der Längsrichtung bis beinahe auf das ursprüngliche Maß gespannt u. hierauf mit einer klebenden Reserve bedruckt. Dann wird mit H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> von 53° B<sub>e</sub> bei einer Einwirkungszeit von etwa 10 Sek. pergamentiert, nach dem Auswaschen der Säure durch ein mit verd. h. NaOH versetztes Kreppungsbad hindurchgezogen u. fertiggestellt. (D. R. P. 605 914 Kl. 8n vom 23/5. 1933, ausg. 20/11. 1934.)

SCHMALZ.

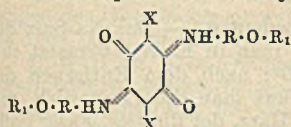
**I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges.**, Frankfurt a. M. (Erfinder: Paul Wolff, Frankfurt a. M.-Höchst, und Wilhelm Werner, Frankfurt a. M.-Eschersheim), *Herstellung saurer Triphenylmethanfarbstoffe* gemäß D. R. P. 604 429 dad. gek., daß man 4,4'-Dihalogenbenzophenone oder 4,4'-Dialkoxybenzophenone mit arom. sek. oder tert. Aminen mit Ausnahme von  $\alpha$ -substituierten Indolen kondensiert, dann die in



4,4'-Stellung befindlichen Halogenatome oder Alkoxygruppen mit primären arom. Amfionen, die in p-Stellung zur NH<sub>2</sub> eine Alkoxygruppe enthalten, umsetzt u. hierauf sulfoniert. — 4,4'-Dichlorbenzophenon (I) kocht man mit *Athylbutyl-m-toluidin* u. POCl<sub>3</sub> in Toluol, dest. Toluol u. das vorhandene POCl<sub>3</sub> ab u. verschlizt das Prod. mit *p-Phenetidin* (II); durch Verrühren mit verd. HCl entfernt man das überschüssige II, trocknet den entstandenen blauen bas. Farbstoff u. sulfoniert; der erhaltene Farbstoff färbt Wolle u. Seide lichtecht blau. Das in analoger Weise aus 4,4'-Dimethoxybenzophenon (III) u. *Diäthyl-m-chloranilin* hergestellte Prod. gibt mit II einen in W. unl. blauen bas. Farbstoff, der nach dem Sulfonieren einen blauen Farbstoff liefert. — I gibt *Di-n-butyl-m-xylydin* u. darauffolgendes Verschmelzen mit II einen bas. Farbstoff, dessen Sulfonsäure Wolle u. Seide grünstichigblau färbt. Die Prodd. aus I u. *Athylbenzyl-m-toluidin*, aus I u. *Äthylidiphenylamin*, aus I u. *Benzylidiphenylamin* geben mit II bas. Farbstoffe, deren Sulfonsäuren blau färben. Das Prod. aus III u. *Formylidiphenylamin* gibt mit II einen bas. Farbstoff, dessen Sulfonsäure blau färbt. Das Prod. aus I u. *Methylidiphenylamin* gibt mit II einen bas. Farbstoff, dessen Sulfonsäure blau färbt. Das Prod. aus I u. *Benzyl-o-toluidin* gibt mit *p-Anisidin* einen bas. Farbstoff, dessen Sulfonsäure rotstichigblau färbt. Das Prod. aus III u. *Diphenylamin* gibt mit *p-Anisidin* einen bas. Farbstoff, dessen Sulfonsäure grünstichigblau färbt. (D. R. P. 606 462 Kl. 22 b vom 16/6. 1933, ausg. 3/12. 1934. Zus. zu D. R. P. 604 429. C. 1935. I. 801.)

FRANZ.

I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges., Frankfurt a.M., Herstellung von Farbstoffen und Zwischenprodukten. Diarylaminochinone der nebensteh. Formel: X = H, Halogen,



oder CH<sub>3</sub>, R = Aryl, R<sub>1</sub> = Alkyl, Aryl, oder Aralkyl, die Gruppen R—O—R<sub>1</sub> stimmen überein, O—R<sub>1</sub> sitzt in R in o-Stellung zur NH-Gruppe, erhitzt man in An- oder Abwesenheit von Lösungs- oder Verdünnungsmitteln in Ggw. von arom. Säurechloriden.

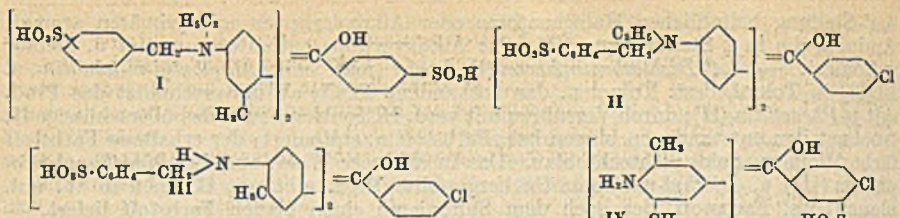
Die erhaltenen stark gefärbten Verb. geben nach

dem Sulfonieren in W. l. Farbstoffe, die Baumwolle in sehr reinen Tönen färben; ihre Ba-, Ca- usw. Salze können als Pigmente verwendet werden. Die Verb. aus 1 Mol. *Chloranil* (I) u. 2 Moll. *1-Amino-2-methoxybenzol* erhitzt man mit Benzoylchlorid (II) in Nitrobenzol (III). Das entstandene rote kristall. Oxazin gibt mit 20%<sub>ig</sub>. Oleum nach 2 Std. bei gewöhnlicher Temp. eine Sulfonsäure, deren Ba-Salz ein lebhaft rotes Pigment ist. Einen ähnlichen Farbstoff erhält man aus der Verb. aus 1 Mol. *Trichlortoluchinon* u. 2 Moll. *1-Amino-2-methoxybenzol*. Die Verb. aus 1 Mol. I u. 2 Moll. *4-Benzoylamino-2-amino-1-methoxybenzol* gibt beim Erhitzen in III mit II ein Prod., das mit 20%<sub>ig</sub>. Oleum einen Baumwolle rubinrot färbenden Farbstoff liefert. Die Verb. aus 1 Mol. I u. 2 Moll. *1-Amino-4-benzoylamino-3-methyl-6-methoxybenzol* liefert beim Erhitzen in III mit II ein metall. glänzendes kristallin. Prod., das mit 20%<sub>ig</sub>. Oleum einen Baumwolle blau färbenden Farbstoff gibt. Die Verb. aus 1 Mol. I u. 2 Moll. *3-Amino-4-methoxydiphenylmethan* gibt beim Erhitzen in III mit II ein glänzende dunkle Krystalle bildendes Prod., das mit Monohydrat einen Baumwolle rot färbenden Farbstoff liefert. Die Verb. aus 1 Mol. I u. 2 Moll. *1-Amino-2,5-dimethoxybenzol* gibt in analoger Weise ein grünlich glänzende Krystalle bildendes Prod., das mit 20%<sub>ig</sub>. Oleum einen Baumwolle violettrosa färbenden Farbstoff liefert. Die Verb. aus 1 Mol. I u. 2 Moll. *3,6-Dimethoxy-4-aminodiphenyl* gibt beim Erhitzen in III mit II ein metall. glänzendes Prod., das mit 20%<sub>ig</sub>. Oleum einen Baumwolle violett färbenden Farbstoff liefert. Die Verb. aus 1 Mol. I u. 2 Moll. *4-Nitro-2-amino-1-methoxybenzol* liefert beim Erhitzen in III mit II ein kristallin. kupferglänzendes Prod., das sulfoniert werden kann. Die Verb. aus 1 Mol. I u. 2 Moll. *4,4'-Di-amino-3,3'-dimethoxydiphenyl* liefert beim Erhitzen in III mit II ein metall. glänzende grüne Nadeln bildendes Prod., das mit Monohydrat einen Baumwolle violett färbenden Farbstoff liefert. (E. P. 416 887 vom 1/1. 1934, ausg. 18/10. 1934. D. Priorr. 31/12. 1932 u. 15/8. 1933. F. P. 766 667 vom 2/1. 1934, ausg. 2/7. 1934. D. Priorr. 31/12. 1932 u. 15/8. 1933.)

FRANZ.

I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges., Frankfurt a. M. (Erfinder: Ottmar Wahl, Leverkusen-I. G.-Werk, Ernst Teupel, Leverkusen-Wiesdorf, und Karl Schmidt, Köln-Mülheim), Herstellung von Farbstoffen der Triarylmethanreihe, dad. gek., daß man auf Farbstoffe dieser Reihe, die in p-Stellung zum Carbinolkohlenstoffatom austauschbare Gruppen enthalten, o- oder p-Arylendiamine oder ihre Kernsubstitutionsprodd. oder ihre einseitig in der NH<sub>2</sub> acylierten Derivv. einwirken läßt. Die Farbstoffe





liefern lichtechte Färbungen, die sich rein weiß ätzen lassen. — Der Farbstoff I gibt mit *o*-Phenylendiamin oder 1,2-Diamino-4-äthoxybenzol bei 100° einen Wolle u. Seide blau färbenden Farbstoff; mit *p*-Phenylendiamin oder Monoacetyl-*p*-phenylendiamin erhält man etwas grünstichler blau färbende Farbstoffe. Der Farbstoff II gibt mit *p*-Phenylendiamin einen blau färbenden, der Farbstoff III mit *o*-Phenylendiamin einen violett, der Farbstoff IV mit *o*-Phenylendiamin einen rotviolett färbenden Farbstoff. (D. R. P. 607 487 Kl. 22 b vom 4/6. 1933, ausg. 28/12. 1934.) FRANZ.

I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges., Frankfurt a. M. (Erfinder: Ottmar Wahl, Leverkusen-I. G.-Werk, Werner Müller, Köln a. Rh., und Rudolf Fingado, Leverkusen-Wiesdorf), Herstellung von Triarylmethanfarbstoffen nach D. R. P. 574 021 u. der Zus.-Patt. 597 078 u. 590 748 dad. gek., daß man zu deren Aufbau aromat. Aminoalkylsulfonsäuren verwendet, die die Gruppe -N-alk-SO<sub>3</sub>H enthalten, worin alk

substituiertes Alkyl u. R H, Alkyl, Aralkyl oder Aryl bedeuten. — Das Na-Salz der 1-*n*-Butylphenylamino-2-oxipropan-3-sulfonsäure (I) löst man in h. W., versetzt mit HCl u. kondensiert mit *o*-Chlorbenzaldehyd bei 95—100°; nach dem Entfernen des überschüssigen Aldehyds durch Wasserdampfdest. oxydiert man die Leukoverb. mit CrO<sub>3</sub> in saurer Lsg. zum Farbstoff, rötlich bronzierendes Harz, der die tier. Faser gelbstichiggrün färbt. Aus dem Na-Salz der 1-*o*-Tolylamino-2-oxipropan-3-sulfonsäure u. *p*-Chlorbenzaldehyd erhält man in analoger Weise einen blaugrünen Farbstoff, der beim Erhitzen mit *p*-Phenetidin auf 100—110° einen violett färbenden Farbstoff liefert. Der Farbstoff aus dem Na-Salz der 1-*n*-Butyl-*m*-tolylamino-2-oxipropan-3-sulfonsäure u. *p*-Diäthylaminobenzaldehyd erhältliche Farbstoff färbt Wolle blau; Tetramethyldiaminobenzaldehyd gibt mit I eine Leukoverb., die mit Na<sub>2</sub>SO<sub>3</sub> einen Schwefelsäureester liefert, der sich zu einem die tier. Faser violett färbenden Farbstoff oxydieren läßt. (D. R. P. 606 248 Kl. 22 b vom 23/12. 1932, ausg. 28/11. 1934. Zus. zu D. R. P. 574 021; G. 1933. I. 3796.) FRANZ.

I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges., Frankfurt a. M., Herstellung von Küpenfarbstoffen. Man läßt auf Dibenzanthron (I), Isodibenzanthron (II) oder ihre Derivv. in Ggw. von Halogensulfonsäuren u. Schwefel Halogen oder Halogen liefernde Mittel einwirken. Die Schwefelmenge soll mindestens 2% der Mischung des I usw. u. der Halogensulfonsäure betragen. Die erhaltenen Farbstoffe enthalten neben Halogen noch 1/2—2 Atome Schwefel. — Zu einer Lsg. von reinem I in HClSO<sub>3</sub> gibt man Schwefel u. Br, erwärmt die Lsg. langsam auf 50°, nach dem Verschwinden des Br gießt man die k. Lsg. auf Eis, filtriert u. wäscht neutral. Der vom Schwefel durch Auskochen mit CS<sub>2</sub> befreite Farbstoff enthält etwa 22% Br, 3% Cl u. 8% Schwefel; er färbt Baumwolle marineblau. Durch Änderung der Mengenverhältnisse erhält man Farbstoffe mit anderem Halogen- oder Schwefelgehalt. Zu einer Lsg. von II in HClSO<sub>3</sub> gibt man Schwefel u. Br, der erhaltene Farbstoff enthält 4% Schwefel, 22% Br u. 1% Cl, er färbt Baumwolle aus der Küpe blauviolett. (F. P. 769 197 vom 24/2. 1934, ausg. 21/8. 1934. D. Prior. 18/3. 1933.) FRANZ.

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

A. Foulon, Technische Fortschritte der Buntfarbenindustrie. Angaben hauptsächlich aus der Patentliteratur über neue Herst.-Verff. für Eisenoxydfarben, Zinkfarben, Bleichromatfarben, Bleifarben, lichtechte Lithopone. (Farbe u. Lack 1934. 590. 602. 614. Dez.) SCHEIFELE.

G. Zerr, Schwarzpigmente. Beobachtungen aus der Praxis. Prakt. Angaben über Herst. u. Anwendung von Knochenschwarz, Koks- oder Grudeschwarz, Lampenruß u. Ölruß. (Farbe u. Lack 1934. 567. 579. Dez.) SCHEIFELE.



**Fritz Ohl**, *Leinölstandöl und Kochtemperaturen*. Wesentliche Faktoren für die Standölbldg. sind Temp. u. Erhitzungsdauer. Standölkochung erfolgt meist bei Temp. von 270—290°. Dabei wird die Viscosität anfänglich nur wenig, die JZ. jedoch stark verändert. Schleimstoffe im Leinöl sind vor der Kochung zu entfernen, um Ausflockung zu vermeiden. (Farbe u. Lack 1934. 554—55. 20/11.) SCHEIFELE.

**Georg Zerr**, *Betrachtungen über Maschinenanstriche*. Allgemeine Angaben. (Farbe u. Lack 1935. 16. 29. 16/1.) SCHEIFELE.

**H. Oettinger**, *Über vorkommende Mängel an Wandanstrichen*. Fortsetzung der C. 1935. I. 966 ref. Arbeit. (Farbe u. Lack 1934. 549. 561. 568. 582. 5/12.) SCHEIFELE.

**Arthur Jones**, *Schiffsbodenfarben*. Als Grundierung hat sich Bleimennige bewährt. In direkter Berührung mit Seewasser wird die Mennige unter Bldg. von PbCl<sub>2</sub> zers., so daß ein schützender Deckanstrich erforderlich ist. Für Deckanstriche werden Phenolharze, Cumaronharze usw. verwendet. Als Boottopfarben benutzt man meist Kunstharzöllacke mit Zinkoxyd. (Paint Varnish Lacquer Enamel Colour Manuf. 4. 363—65. Dez. 1934.) SCHEIFELE.

**P. H. Prior**, *Druckereiversuche*. Verss. mit einer handbetriebenen Vers.-Druckmaschine, durch die die Aufnahme der Schwärze durch verschiedene Papiere unter verschiedenen Gesichtspunkten geprüft werden konnte, nämlich im Hinblick auf die Oberfläche der Typen, den Farbfilm, die Papieroberfläche u. den angewandten Druck. Mikrophotogramme des Drucks (im Original 5 Mikrobilder) zeigen erhebliche Unregelmäßigkeiten u. Lücken in dem Farbauftrag. Vf. findet, daß dies mehr an der Oberfläche der Typen u. des Papiers liegt, als an der Benetzbarkeit des Papiers u. an Fragen der Oberflächenspannung. (Wld. Paper Trade Rev. 102. 1874—82. 1918. 1944 bis 1954. 103. 60—62. 4/1. 1935.) FRIEDEMANN.

**L. E. King**, *Das Kreiden von Weißfarben*. Umfangreiche Bewitterungsverss. mit verschiedenen Weißfarbenanstrichen, die auf sorgfältig mit Bleiweiß grundierten Kiefernholztafeln mit 45° Neigung gegen Süden bewittert wurden. Das Kreiden setzte meist erst bei w. Wetter u. Einw. der Sonnenstrahlung ein. Das Kreiden nahm in der Reihenfolge Titandioxyd, Zinksulfid, Lithopone, Carbonatbleiweiß, Antimonweiß u. Zinkweiß ab. Das Bindemittel soll feuchtigkeitsbeständig sein u. das Pigment gut benetzen. (Oil Colour Trades J. 87. 24—29. 4/1. 1935.) SCHEIFELE.

**Karl Buser**, *Beitrag zur Verwendung einheimischer Rohstoffe in der Lackindustrie*. Besondere Berücksichtigung der Bindemittelfrage. Angaben über die Ersatzmöglichkeit von chinesis. Holzöl durch Leinöl, Nitrocellulose, Chlorkautschuk, Glyptalharze u. durch chem. veränderte einheim. fette Öle. Nichttrocknende oder halbtrocknende Öle können in trocknende Prodd. umgewandelt werden durch Kombination der unveränderten oder der durch chem. Veränderung höher ungesätt. Fettsäuren mit reinen Glyptalen oder mit Phenolharzen u. Glyptalen. Erhöhung der Trockenfähigkeit durch Veresterung der Fettsäuren mit einem höherwertigen Alkohol an Stelle von Glycerin. (Farben-Ztg. 39. 1240—41. 1263—65. 1934.) SCHEIFELE.

**W. O. Gebhart**, *Plastische Massen und plastische Formen*. Überblick über die plast. Massen mit besonderer Berücksichtigung der Bakelite. (Monthly Rev. Amer. Electro-Platers' Soc. 20. Nr. 11. 24—28. Juli 1934.) KUTZELNIGG.

**Hermann Stroms**, Berlin, *Anbringen von Leimfarbenanstrichen auf allem Ölfarbengrund*, gek. durch die Verwendung eines Farbenbindemittels aus Casein, Leinölfirnis u. W. mit einem Zusatz größerer Mengen NH<sub>3</sub>, z. B. einem Gemisch von 100 (Teilen) Casein, 300 W., 100 Leinölfirnis u. 150 konz. NH<sub>3</sub>. — Das Präparat ist nicht lagerfähig u. muß innerhalb 10 Stdn. nach Herst. verbraucht werden. (D. R. P. 605 484 Kl. 75c vom 6/7. 1933, ausg. 12/11. 1934.) BRAUNS.

**I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges.**, Frankfurt a. M., *Herstellung von Trockenstoffen guter Löslichkeit u. Haltbarkeit*. Es werden zu diesem Zwecke den Trockenstoffen bis zu 10% feste gesätt. Fettsäuren oder freie Carbonsäuren der niedrigen Glieder der Olefine der aromat. Reihe bzw. deren Derivv. zugesetzt, z. B. Stearin-, Croton-, Benzoe-, Hippur-, Mandel-, Salicyl-, Phenylacryl-, Phthalsäure u. a. Beispiel: 200 kg Naphthensäure werden entsprechend der SZ. mit 20—21 kg NaOH behandelt u. mit einer Lsg. von 63—65 kg CoSO<sub>4</sub> (krystallin.) quantitativ ausgefällt. Gegen Ende der Fällung werden 6 kg Stearinsäure zugesetzt u. das Prod. bei 130° entwässert. (Holl. P. 34 061 vom 11/6. 1932, ausg. 15/11. 1934. D. Prior. 17/7. 1931.) BRAUNS.

**I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges.**, Frankfurt a. M., *Herstellung von naphthensauren Salzen der Erdalkalimetalle und seltenen Erden*, geeignet zum Verdicken von Ölen



zwecks Herst. von Grundiermitteln, sowie geeignet als Zusatz zu Trockenstoffen. Die Erfindung liegt in dem Zusatz an sich bekannter Weichmachungsmittel, z. B. Dialkylphthalat, Triarylphosphat, Triacetin, salicylsaure Alkylester, Cyclohexanon, Benzylbenzoat. Beispiel: 1000 kg Naphthensäure werden mit 200—210 kg NaOH verseift u. dann mit 320—330 kg Vanadylsulfat,  $(VO)SO_4 \cdot 2H_2O$ , quantitativ ausgefällt. Nach dem Auswaschen werden 50 kg Benzylbenzoat zugesetzt u. auf 130—140° erhitzt, bis das W. aus der Schmelze verdampft ist. (Holl. P. 34 036 vom 12/2. 1932, ausg. 15/11. 1934. D. Prior. 2/3. 1931.)

BRAUNS.

**William Bryan Wiegand**, New York, V. St. A., *Herstellung von Farben, Lacken o. dgl.*, dad. gek., daß die zu dispergierenden Pigmente zunächst mit dem Bindemittel verrieben werden, worauf die M. in hochviscosen, plast. bis lederartigem Zustande einer kräftigen mechan. Behandlung, z. B. einem Mahlprozeß auf enggestellten, mit verschiedener Geschwindigkeit umlaufenden Walzen oder einer Pressung durch Siebe unterworfen wird. — Das Verf. findet Anwendung für Mischungen fetter Öle, Nitrocellulose, natürlicher u. künstlicher Harze, Chlorkautschuk oder kautschukartige Substanzen mit Carbon Black, ZnO,  $Fe_2O_3$ ,  $TiO_2$ , organ. Farbstoffen o. dgl. (E. P. 418 080 vom 13/9. 1933, ausg. 15/11. 1934. A. Prior. 23/9. 1932.)

SCHREIBER.

**Ellis-Foster Co.**, übert. von: **Carleton Ellis**, Montclair, N. J., V. St. A., *Harzartige Kondensationsprodukte aus mehrbasischen Säuren und mehrwertigen Alkoholen*. Bei der bekannten Herst. von harzartigen Kondensationsprodd. aus im wesentlichen mehrbas. Säuren mit mehrwertigen Alkoholen u. deren hydroxylhaltigen Substitutionsprodd., z. B. Chlorhydrinen u. Ätheralkoholen, die gegebenenfalls in Anwesenheit von Harnsäuren oder Fetten, fetten Ölen oder deren Fettsäuren stattfindet, dienen anorgan. Säuren, z. B.  $H_3BO_3$ ,  $H_3PO_4$ ,  $H_2SO_4$  oder *Siliciumwolframsäure* sowie ihre Anhydride u. Chloride, z. B.  $SO_2$ ,  $PCl_3$  u.  $POCl_2$ , ferner auch saure Salze, z. B. *Bisulfate*, als Kontaktmittel. Durch den Zusatz derselben wird die Rk.-Temp. herabgesetzt u. rascher das Endstadium der Kondensation erreicht. (A. P. 1 970 510 vom 1/10. 1927, ausg. 14/8. 1934.)

EBEN.

**I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges.**, Frankfurt a. Main, *Verfahren zum Vorbereiten von Formkörpern aus härtbaren Kunstharzen*. Man mischt in einem Mischer 320 Gewichtsteile Si, 260 Teile poröser Kohle u. 420 Teile Phenolformolharz zu 68% u. behandelt die M. eine Zeit lang unter Vakuum. Man verdichtet die Mischung in einer hydraul. Presse zu Tabletten; der Druck beträgt ca. 500 kg/qcm. (Blg. P. 375 583 vom 8/12. 1930, ausg. 31/1. 1931.)

SCHLITT.

**Compagnie Nationale de Matières Colorantes et Manufactures de Produits Chimiques Du Nord Réunies Établissements Kuhlmann**, Paris, *Herstellen von Platten oder Blättern aus Kunstharz*. Man schneidet von einem Kunstharzblock im halbpolymerisierten Zustand mit Schneidwerkzeugen unter großer Schnelligkeit Blätter ab, die noch im gelatinösen Zustand danach der endgültigen Polymerisation unterworfen werden. (Blg. P. 378 885 vom 8/4. 1931, ausg. 30/5. 1931. F. Prior. 7/1. 1931.)

SCHLITT.

**Alexander Tschirch** und **Erich Stock**, Die Harze. Die botan. u. chem. Grundlagen unserer Kenntnisse über d. Bildg. d. Entwickl. u. d. Zssetzg. d. pflanzl. Exkrete. 3., umgearb. Aufl. von A. Tschirch. Die Harze und die Harzbehälter. Bd. 2, Hälfte 1. Berlin: Borntraeger 1935. (XII, 471 S.) 4°. M. 48.—; geb. M. 52.—.

Deutsches Jahrbuch für die Industrie der plastischen Massen. (Verantw.: Christian Stark.) Bd. 1. 1935. Berlin: Pansegrau 1935. (232 S.) gr. 8°. Lw. M. 12.—.

## XII. Kautschuk. Guttapercha. Balata.

**H. S. Holder**, *Moderne Methoden der Plantagenentwicklung und Unterhaltung*. (India Rubber J. 50. Annivers. No. Suppl. 2—6. 1934.)

H. MÜLLER.

**A. R. Westrop**, *Die Verwendung von Dünger auf malayischer Gummipflanzlagen*. Angabe geeigneter anorgan., organ. u. pflanzlicher Düngerarten für Gummipflanzlagen. Eine Reihe von Abbildungen zeigen den Erfolg, den eine gute Düngung bewirkt. (India Rubber J. 50. Annivers. No. Suppl. 7—14. 1934.)

H. MÜLLER.

—, *Kautschukmilch*. Bericht über Herst. u. Verwendung einfacher u. konz. Kautschukmilch. (G. Chimici 28. 367—73. 1934.)

GRIMME.

**S. Chwostowskaja** und **B. Margantow**, *Elastizitätshysterese und Verstärkung bei tiefen Temperaturen*. Die Verstärkung u. die Elastizitätshysterese werden durch Oberflächenprozesse an der Grenze Kautschuk-Füllmittel verursacht. Beim Gefrieren



findet eine Verschiebung des Verstärkungsoptimums statt in Richtung Volumverminderung der Füllung. Infolge der großen Viscositätserhöhung des Mediums nehmen die Reibungskräfte beim Gefrieren derart zu, daß die üblichen Gesetzmäßigkeiten zwischen der Dehnung, Kürzung u. Elastizitätshysteresis für sämtliche Bestandteile maskiert werden. (J. Rubber Ind. [russ.: Shurnal resinowoi Promyschlenosti] 10. 28—33. 1934.)

SCHÖNFELD.

**Georg Goll**, *Die Verwendung von Leim in Kautschukmischungen*. I. II. Wrkg. von verschiedenen Mengen Leim auf Kautschukmischungen. Von den tier. Leimen eignet sich besonders Knochenleim, weniger geeignet sind Hautleim, Lederleim u. Gelatine. Sie bewirken gegenüber der leimfreien Mischung zwar meist noch ein härteres Vulkanisat, fallen aber im Abnutzungswiderstand, vor allem aber auch in der Elastizität oder Dehnung gegenüber Knochenleim ab. Die meisten anderen Industriezweige legen Wert auf hohe Klebefähigkeit, für die Kautschukindustrie dagegen ist dies belanglos u. kann unter Umständen nachteilig sein in bezug auf die Verarbeitungsfähigkeit. — Da Leim normalerweise hart ist, beim Quellen oder Erwärmen aber weich wird, so macht er beim Einmischen die Mischung weich, erleichtert die Mischbarkeit u. ergibt ein strammes Vulkanisat. Zugleich erhöht Leim die Fließ- u. Spritzfähigkeit unter Vermeidung von Formänderung beim Ablagern bis zum Vulkanisationsbeginn u. damit ergibt sich eine weitgehende Verbesserung der Profilierung u. somit Vermeidung von Ausschußware. Für die Herst. von Schläuchen ist Leim besonders geeignet. Leim-mischungen besitzen erhöhte Benzin- u. Ölfestigkeit. Die Gasdurchlässigkeit von Schläuchen wird durch Leimzugabe vermindert. Bei der Herst. von Tauchgummiwaren erhält man bei Leimzusatz stärkere Filme u. somit schneller die gewünschte Dicke. — Angabe über Herst. von Leimbatches usw. (Kautschuk 10. 174—76. 195 bis 98. 1934.)

H. MÜLLER.

**B. L. Davies**, *Beschleuniger in Hartgummi*. Kleine Mengen organ. Vulkanisationsbeschleuniger wirken im wahren Sinne beschleunigend. Größere Mengen erhöhen die Geschwindigkeit des Erhärtens bei 150° bis zu einem bestimmten Maximum, das bei vielen Beschleunigern das gleiche zu sein scheint. (Trans. Instn. Rubber Ind. 10. 176—88. Aug. 1934.)

H. MÜLLER.

**P. Kaplin**, *Walzen und Mischen von SKB*. Technologie des Walzens u. Mischens von synthet. Kautschuk. (J. Rubber Ind. [russ.: Shurnal resinowoi Promyschlenosti] 11. 139—41. 1934.)

SCHÖNFELD.

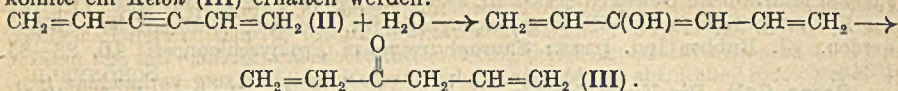
**W. M. Sawalkow**, *Fragen der Polymerisationstechnologie*. Beschreibung der betriebsmäßigen Polymerisation von *Divinyl (Butadien)* durch *Na*. — 72 Eisenstangen mit „kamm“-artigen Seitenstäben (je 6 u. 12) werden in einem Bad von fl. *Na* mit dem Katalysator (0,5% *Na* auf 1600 l *Divinyl*rektifikat), dann mit 2 dünnen *Paraffin*-schichten (0,7% des *Divinyls*) bedeckt u. in den Autoklaveneinsatz gebracht. Der mit präparierter Pappe gedichtete Autoklav (Zeichnung) wird auf Dichtigkeit geprüft, mit *Divinyl* (70—80% *Butadien*, ca. 20% *Pseudobutylen*, 0,05% *Aldehyd*, 1% Rest-KW-stoffe) gefüllt u. in höchstens 6 Stdn. bis auf 30° erwärmt. Die dann beginnende exotherme Polymerisationsrk. (349 kal/1 K° Kautschuk) wird bis auf ein Optimum von 65° u. 8 at gedrosselt (Kühlsole). Nach 90—120 Stdn. ist die Hauptrk. beendet, worauf noch 3—8 Tage auf 40° gehalten wird. Wenn der *Divinyl*geh. des Gases nicht mehr sinkt, wird der nichtpolymerisierte Anteil (*Pseudobutylen* mit 20—35% *Butadien*) abgelassen, der Rest abgesaugt u. der Einsatz entfernt. Zwecks leichter Ablösung des Kautschukblocks werden die Einsätze mit einem Glycerin-Talkgemisch (1:1) eingeschmiert. Die Eisenstangen werden durch Säurebehandlung gereinigt. — Es werden die auf Grund der Plastizitätsbest. (maximal 0,7) an Hand der *KARRERSchen* Formel ermittelten Einflüsse des Geh. des Ausgangsmaterials an *Butadien*, *Aldehyd* u. *W.*, sowie gewisse Mängel des Arbeitsganges mitgeteilt. Weitere Einzelheiten im Original. (Synthet. Kautschuk [russ.: Ssintetitscheski Kautschuk] 3. Nr. 2. 15—29. 1934. Jaroslawl., Fabrik „Synthet. Kautschuk 1“.)

BERSIN.

**P. W. Shaworonkow**, **A. P. Alechina** und **R. S. Ster**, *Divinylacetylen und seine Derivate*. Das bei der Darst. von *Vinylacetylen* (I, zur Chloroprenengewinnung) durch „heiße“ (50—65°) Kontaktpolymerisation von *Acetylen* in ca. 10%<sub>ig</sub> Ausbeute abfallende *Divinylacetylen* (II),  $Kp_{200}$  46—47°,  $D_{20}$  0,7857,  $n_D^{20}$  = 1,5045, bildet beim Eintrocknen unter Autoxydation peroxydhaltige harte, gegen konz.  $HCl$  u.  $HNO_3$  sehr widerstandsfähige Filme, die jedoch durch geringfügige mechan. Einw. explosionsartig unter Qualmbldg. zerplatzen. Nach einigen Vorvers. konnte durch Einleiten von  $Cl_2$  in fl. II (Erwärmung) eine viscose Fl. erhalten werden, die beim Eintrocknen



beständige durchsichtige Filme, z. B. auf Eisen, lieferte. Bei längerem Stehen bildet die Fl. ein nichtentzündliches Gel. — Durch Anlagerung von W. an II nach KUTSCHEROW konnte ein Keton (III) erhalten werden:



Dieses stellt eine ölige Fl. von scharfem Geruch dar, Kp.<sub>20</sub> 85—86°, D.<sub>20</sub> 0,0220 (?), n<sub>D</sub><sup>20</sup> = 1,4469; Semicarbazon, F. 161—162°. — Bei der Darst. von I wurde neben II ein Isomeres, vermutlich CH<sub>2</sub>=CH—CH=CH—C≡CH, Kp.<sub>200</sub> 56—57°, D.<sub>15</sub> 0,7880, n<sub>D</sub><sup>20</sup> = 1,5058, erhalten, welches in seinen Eig. II sehr ähnelt. (Synthet. Kautschuk [russ.: Ssintetitscheski Kautschuk] 3. Nr. 2. 12—14. 1934. Moskau, Staatsuniv., Lab. f. synthet. Kautschuk.) BERSIN.

**M. I. Uschakow und S. S. Liwtschitz**, Gewinnung von *n*-Butylalkohol aus den Abfällen der Divinylsynthese nach dem Verfahren von S. W. Lebedew. Durch Hydrierung in fl. Phase unter Druck (5 at) bei 90—120° in Ggw. von 3 Gew.-% Ni auf Infusorien-erde ließen sich im Verlauf von 5 Stdn. die ungesätt. Alkohole der erwähnten Abfallfraktion in gesätt. überführen. Das anfallende *n*-Butanol wurde für die Darst. eines durch Kondensation von Butyraldehyd mit Anilin erhältlichen Beschleunigers verwandt. (Synthet. Kautschuk [russ.: Ssintetitscheski Kautschuk] 3. Nr. 2. 7—9. 1934.) BERSIN.

**P. I. Fedorow, L. E. Smolenskaja und I. A. Lewitin**, Über die Vermischung von Natriumdivinylkautschuk verschiedener Plastizität. Unters. der Plastizität von Gemischen aus Na-Butadienkautschuk verschiedenen Polymerisationsgrades. Durch mechan. Bearbeitung lassen sich homogene Massen erhalten. Die Mischung wird nach folgender Formel ausgeführt:  $A = 100 (P_2 - P_x / P_2 - P_1)$ , wo  $A$  = Gew.-% der Komponente mit hoher Plastizität,  $P_2$  = die Plastizität der höher plast. Komponente,  $P_1$  = die der niedriger plast. u.  $P_x$  = die zwischen  $P_1$  u.  $P_2$  liegende verlangte Plastizität darstellen. (Synthet. Kautschuk [russ.: Ssintetitscheski Kautschuk] 3. Nr. 2. 32—37. 1934.) BERSIN.

**B. Fainberg und N. Trankowskaja**, Bestimmung der flüchtigen Beimengungen in Natriumdivinylkautschuk. Die bis 150° flüchtigen gasförmigen u. nichtgasförmigen Beimengungen (Pseudobutylen u. Divinyl, Feuchtigkeit u. a.) in synthet. Kautschuk verschiedener Verarbeitung lassen sich durch Zurückwägen der im trockenen N<sub>2</sub>- oder CO<sub>2</sub>-Strom 3 Stdn. lang erhitzten Proben bestimmen. (Synthet. Kautschuk [russ.: Ssintetitscheski Kautschuk] 3. Nr. 2. 9—11. 1934.) BERSIN.

**A. B. Dolgoplosk**, Quantitative Bestimmung von Butadien durch Kondensation mit Chinonen. Die Best. des Geh. an 1,3-Butadien in Divinylrektifikaten sowie Scrubbergasen wurde im App. von KOROTKOW (Synthet. Kautschuk [russ.: Ssintetitscheski Kautschuk] 2 [1933]. Nr. 4. 23) durch 30—50 Minuten lange Kondensation mit Chinon in Phenollsg. (16:1) bei 120° ausgeführt. Ein Vergleich mit den durch Bromierung bzw. Kondensation mit Maleinsäureanhydrid erhaltenen Werten zeigte die Überlegenheit der letzteren Methode. — In Ggw. von wasserfreiem AlCl<sub>3</sub> werden alle ungesätt. KW-stoffe des Divinylrektifikats durch Bzl., Toluol, Xylol, Naphthalin u. Phenol schnell u. quantitativ unter Kondensation absorbiert. (Synthet. Kautschuk [russ.: Ssintetitscheski Kautschuk] 3. Nr. 2. 29—31. 1934. Jaroslawl.) BERSIN.

**Continental Gummi-Werke Akt.-Ges.** (Erfinder: Willy Overbeck), Hannover, Gewinnung von Kautschuk und Kautschukgegenständen, dad. gek., daß 1. zur Koagulation von natürlichen oder künstlichen Dispersionen von Kautschuk u. dgl., gegebenenfalls in Ggw. der üblichen Füllstoffe, durch Zusatz von Gärungserregern, wie Hefe, in Ggw. vergärbarer Substanzen eine Gärung erzeugt wird, die abgebrochen werden kann, sobald Koagulation erfolgt ist, oder nach eintretender Koagulation weitergeführt werden kann, bis die M. porös geworden ist. — 2. die Gärungskomponenten im Innern eines vorgebildeten Kautschukhohlkörpers zur Wirksamkeit gebracht werden, um Verfärbungen der Lackierung der fertigen Körper u. Beeinflussung der Vulkanisation zu vermeiden. — Man arbeitet bei dem Tauchverf. z. B. so, daß man entweder die Form mit einer Zuckerlsg. überzieht u. in die Kautschukmilch Hefe bringt oder umgekehrt, oder so, daß man die Form erst mit Zucker u. dann mit Hefe oder umgekehrt überzieht oder mit einem Gemisch von Zucker u. Hefe. (D. R. P. 605 150 Kl. 39b vom 2/4. 1932, ausg. 5/11. 1934.) PANKOW.



**Wingfoot Corp., V. St. A., Herstellung und Verwendung von Kautschukhydrohalogenid sowie Stabilisieren von Kautschukhydrohalogenid, -halogenid und halogeniertem Kautschukhydrohalogenid.** Kautschuk wird nur zu 80–90% mit HCl, HBr oder HJ gesätt., so daß der Cl-Geh. 29–30,5% beträgt. — In 907 (g) plastizierten Pale Crepe in 14200 Bzl. wird bei 10° HCl eingeleitet, bis die Gewichtszunahme ca. 525 beträgt (6 Stdn.). Man läßt noch ca. 20 Stdn. stehen entfernt zweckmäßig vorhandene HCl, dampft ein, löst das Deriv. im Lösungsm. u. verarbeitet z. B. durch Ausgießen auf Nitrocelluloseunterlagen oder solchen aus gleichen Teilen von Celluloseacetat u. dem Kondensationsprod. von Äthylenglykol u. Phthalsäureanhydrid auf Filme. Man kann die M. auch, da sie über 110° erweicht, durch Thermoplastisierung verarbeiten, verwalzen, verkleben. — Wss. HCl-Lsgg. können zu der Umsetzung nicht verwendet werden. Man kann das Deriv. in Folienform zum Verpacken von Brot, Zigarren, Süßigkeiten verwenden, ferner zum Imprägnieren u. Überziehen von Papier u. Gewebe, um sie für Öl undurchlässig zu machen oder als Verschlusmaterial z. B. für Milchflaschen zu verwenden. Die Folien können gefärbt, bedruckt, geprägt oder sonstwie gemustert werden. Sie können auch zur Herst. von *Sicherheitsglas* dienen. Wachs, Harze, Paraffin verbessern die Schmiegsamkeit. — Die Lichtbeständigkeit dieser Folien sowie solcher aus *Chlorkautschuk* u. ähnlichen Kautschukderiv. wird durch den Zusatz von Aminen verbessert. Genannt sind: Hexamethylentetramin, Diphenylguanidin, Tetramethylthiuramdisulfid, Cyclohexylaminoacetonitril, Methylenaminoacetonitril, o-Tolylphenylglycin, gesätt. aliph. u. cycl., auch sek. u. tertiäre aliph., alicycl. u. heterocycl. Amine, insbesondere solche mit der Gruppe  $-\text{N} \begin{matrix} \text{CH}_2 \\ \text{CH}_2 \end{matrix} \text{N}-$ ,

sowie Aldehydamine wie das Kondensationsprod. von Cyclohexylamin u. HCHO, Dicyclohexylamin, Ditetrahydrofurfurylamin, sowie das Dioxidiphenylpropan. (F. P. 787 828 vom 19/1. 1934, ausg. 16/7. 1934. A. Priorr. 20/1. u. 22/12. 1933.) PANKOW.

**A/S Askim Gummivarefabrik, Askim, Norwegen, Herstellung eines vulkanisierten Gummimaterials.** Faserstoff, kürzere oder längere Fasern bzw. eine Fasermasse werden mit Kautschukteig oder einem ähnlichen plast. Teig, der zum Schluß vulkanisiert wird, innig vermischt. Die Fasern oder Fäden werden vor dem Einarbeiten in die M. mit Stoffen imprägniert, die während der Vulkanisierung Gase entwickeln, welche aus den Fasern austreten u. längs diesen Capillarröhren durch das Material hindurch entstehen lassen, so daß das Endprod. zwar für Luft, aber nicht für W. durchdringlich wird. — Als geeigneter gasentwickelnder Stoff wird  $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$  genannt. (N. P. 54 651 vom 21/2. 1933, ausg. 19/11. 1934.) DREWS.

**Robert Pickles, Burnley, und John Pickles, Fence, Lancashire, Herstellung von Kautschukfäden.** Man spritzt eine Mischung aus 40%ig. Kautschukmilch, die bezogen auf den Kautschukgeh. 10% Viscoselg. enthält, in bekannter Weise in ein Koagulierbad. Der Faden wird mit Garn umspinnen. (E. P. 419 021 vom 9/3. 1934, ausg. 29/11. 1934.) PANKOW.

**Fabrice Riunite Industria Gomma, Italien, Herstellung von Schwammkautschuk.** Die Vulkanisierform wird mit schlecht Wärme leitendem Material (Infusorienerde, Talkum, MgO, Holzmehl, Ligninpulver, Cu-Pulver, Sulfitzellstoff, Kork, Baumwoll-, Leinen-, Woll-, Seide-, Asbestfasern, Papiermaché, deren Abfälle, eventl. in Mischung) bis zu dem gewünschten Raum für den Schwammkautschuk ausgefüllt. Das schlecht leitende Material kann auch mit einem Bindemittel vermischt werden. Man kann ihm auch Farbstoffe zusetzen, die bei der Vulkanisation in den Kautschuk eindiffundieren, oder es oberflächlich mit einer gefärbten Kautschuklsg. überziehen, die nach der Vulkanisation einen Schutzüberzug auf dem Schwammkautschuk bildet. (F. P. 768 995 vom 23/2. 1934, ausg. 17/8. 1934. It. Prior. 21/3. 1933.) PANKOW.

**Peter Spence & Sons Ltd., Manchester, Benjamin Dawson Porritt, Harold Ashley Daynes, Croydon, und Howard Spence, Manchester, Hartkautschukmischungen,** die auch bei höheren Temp. zur elektr. Isolierung verwendet werden können, enthaltend fein verteilte, gefällte, amorphe Kieselsäure, die z. B. nach den E. PP. 294681; C. 1929. I. 936, 299483; C. 1928. II. 2181 oder 357993; C. 1932. I. 116 hergestellt sind. Zweckmäßig erhitzt man die  $\text{SiO}_2$  vor dem Einnischen auf 400–950°. (E. P. 417 046 vom 25/1. 1933, ausg. 25/10. 1934.) PANKOW.

**Peter Spence & Sons Ltd., Alfred Louis Hock, Alfred Kirkham, Howard Spence, Manchester, Kieselsäure als Füllstoff in Kautschukmischungen.** Man verwendet eine fein verteilte  $\text{SiO}_2$  in leichter Form mit geringem Geh. an Alkali ( $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ,  $\text{K}_2\text{CO}_3$ ) u. geringer Adsorptionskraft, die event. auch etwas MgO enthalten kann. Man wäscht



z. B. nach E. PP. 357993; C. 1932. I. 116, 294681; C. 1928. II. 2181 oder 299483; C. 1929. I. 936 hergestellte SiO<sub>2</sub> mit W. oder saurem W., bis die SiO<sub>2</sub> ca. 2—6% Na<sub>2</sub>O enthält, worauf langsam getrocknet wird. Man kann auch h. SiO<sub>2</sub>-Lsgg. in Alkali, insbesondere in Monocarbonat, wie man sie nach den genannten PP. erhält, mit wss. MgO-Aufschlammung (1 MgO auf 4 SiO<sub>2</sub>) während des Abkühlens versetzen. Der Nd. wird wie oben gewaschen. (E. P. 418 201 vom 12/1. 1933, ausg. 15/11. 1934. F. P. 766 882 vom 11/1. 1934, ausg. 5/7. 1934. E. Prior. 12/1. 1933.) PANKOW.

**Goodyear Tire & Rubber Co.**, Akron, O., V. St. A., *Alterungsschutzmittel für Kautschuk*, bestehend aus einem oder mehreren sek. Aminen, von denen wenigstens eines eine hydrierte Naphthylgruppe enthält, z. B. alicycl. oder ar. *Tetrahydrophenyl-β-naphthylamin* oder deren Mischungen, *Xylyl-ar-tetrahydro-α- oder -β-naphthylamin* die entsprechende alicycl. hydrierte Verb., die entsprechenden Cumidyl-, o-Tolyl-, p-Tolyl-, α-Naphthyl-, β-Naphthyl-deriv., *Di-ar-tetrahydro-α- oder -β-naphthylamin*, *Di-ac-tetrahydro-α- oder -β-naphthylamin*, *ar-Tetrahydronaphthyl-ac-tetrahydro-α- oder -β-naphthylamin*, *N-Butyl-ar-tetrahydro-α- oder -β-naphthylamin*. (E. P. 418 374 vom 22/4. 1933, ausg. 22/11. 1934. A. Prior. 2/7. 1932.) PANKOW.

**Imperial Chemical Industries Ltd.**, London, *Alterungsschutzmittel für kalt vulkanisierten Kautschuk*. Man gibt vor der Vulkanisation zu Kautschuk ein Di-(oxyphenyl)-methan, das an mindestens 2 o-Stellungen zur OH-Gruppe vorzugsweise durch Methyl substituiert ist u. in dem eines oder beide H-Atome im Methylen, z. B. durch gerade KW-stoffketten ersetzt sein können. Genannt sind *4,4'-Dioxy-3,3'-dimethyldiphenylmethan*, *4,4'-Dioxy-3,3',5,5'-tetramethyldiphenylmethan*, *β,β-Bis-(4-oxy-3-methylphenyl)-propan*, *β,β-Bis-(4-oxy-3,5-dimethylphenyl)-propan*. Die Alterungsschutzmittel können vorteilhaft solchen Mischungen, die zum Gewebestreichen verwendet werden, zugesetzt werden. (F. P. 766 918 vom 12/1. 1934, ausg. 6/7. 1934. E. Prior. 12/1. 1933.) PANKOW.

**Rubber Service Laboratories Co.**, Akron, O., übert. von: **Robert L. Sibley**, Nitro, W. Va., *Alterungsschutzmittel für Kautschuk*, bestehend aus den Rk.-Prodd. von Schwefelhalogeniden mit tertiären Aminen, z. B. die Rk.-Prodd. von SCl<sub>2</sub> mit Dimethylanilin, α-naphthylamin, o-toluidin, Diäthyl-β-naphthylamin, Acridin, Phenylacridin, Nitrosophenyl-β-naphthylamin, von S<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> mit Diäthylanilin, Phenonaphthacridin, Dimethylanilin, Aldolnaphthylamin. — 61 (Teile) Dimethylanilin in 240 CCl<sub>4</sub> werden bei 0—10° langsam mit 28 SCl<sub>2</sub> in etwas CCl<sub>4</sub> vermischt, das Lösungsm. abdest., der neutralisierte Rückstand mit W.-Dampf dest. u. das zurückbleibende *Thio-dimethylanilin* umkrystallisiert (F. P. 119—121°). (A. P. 1 966 650 vom 7/11. 1932, ausg. 17/7. 1934.) PANKOW.

**Union Oil Co. of California**, übert. von: **Marcellus T. Flaxman**, Los Angeles, Calif., *Weichmachen und Regenerieren von Kautschuk*. Man verwendet hierzu verschiedene Petroleumrückstände u. Destillate, wie man sie beim Cracken von Rohpetroleum u. Gasöl zur Herst. von Crackbenzin erhält. Die KW-stoffe sollen möglichst nicht mit Säure behandelt werden, da hierdurch ein Teil der weichmachenden u. zur Regenerierung wichtigen Stoffe entfernt wird. Man kann sie der Kautschukmilch zusetzen, so daß sie bei der Koagulation in den Rohkautschuk übergehen. (A. P. 1 971 746 vom 22/1. 1932, ausg. 28/8. 1934.) PANKOW.

**Röhm & Haas Akt.-Ges.**, Darmstadt, *Herstellung hohler biegsamer Gegenstände aus ganz oder teilweise polymerisierten Acrylsäure- und/oder Methacrylsäureestern u./oder Nitrilen oder deren Halogensubstitutionsprodd.* Man verwendet z. B. die Methyl-, Äthyl-, Propyl-, Amyl-, Phenyl-, Benzylester oder den *Chloracrylsäuremethylester* zur Herst. von Schläuchen, Fingerlingen, Ampullen, Saugern, Kugeln. Man setzt den Polyacrylsäureestern andere ungesätt. Verb. wie *Vinylacetat*, *-propionat*, *-chloracetat*, *-benzoat*, *-chlorid*, *Chlor*-, *Methylstyrol*, *Methyl*-, *Äthyl*-, *Butyl*-, *Chloräthyl*-, *Vinyläther* oder *Methylvinylketon* zu, ferner Phthal-, Wein-, Stearin- u. Phosphorsäureester, Diäthylenglykoläthyläther, Acetin, Lein-, Ricinusöl, Kopal, Kolophonium, Natur- u. synthet. *Kautschuk* in geringen Mengen, Harnstoff- u. HCHO-Harze, p-Toluolsulfonamidharze, Harze von mehrwertigen Alkoholen u. mehrbas. Säuren, Nitro-, Acetyl-, Methyl-, Äthyl-, Benzylcellulose, Harnstoff, Guanidin, Talkum, Kaolin, Anthrachinonfarbstoffe, Antiseptika. Man kann diese Stoffe auch vor oder während der Polymerisation den Acrylverb. zusetzen. Polymerisate wie die Polymethacrylsäureester von Alkoholen mit bis zu 4 C-Atomen, die zu hart sind, können auch durch Zusatz von anderen Polyacrylsäureestern oder Polymethacrylsäureester genügend erweicht werden. Mischungen mit guter Festigkeit gegen Brennstoffe u. organ. Lösungsm. erhält man mit Poly-



merisaten aus Acrylsäureäthylestern mit 30% Acrylsäurenitril. Auch *Polyacrylsäureamid* kann verwendet werden. Durch Erhitzen auf 100—200° kann man die Unlöslichkeit der Polymerisate noch verbessern. Die Verformung kann vor, bei oder nach der Polymerisation erfolgen. Man kann die Massen pressen, ziehen, wie Celluloid verarbeiten. Formen aus Glas, Porzellan, Hartkautschuk, Kunstharz, verzinnem Kupfer, nicht rostendem Stahl werden zum Tauchen verwendet; man kann nacheinander in verschiedene Lsgg. tauchen, auch zwischen den Tauchungen mit einem hoch sd. Lösungsm., einer niedrig-<sup>0</sup>/<sub>10</sub>ig. Lsg. des Polymerisats oder Mineralöl benetzen. Die Enden können in bekannter Weise angerollt werden, wobei man Ringe aus Plexigum oder Kautschuk einrollen kann. Die fertige Ware wird gepudert u. das Kleben des Puders durch Anfeuchten mit einem Lösungsm. oder durch Erhitzen gefördert. Lsgg. der Polymerisate können z. B. mit w. Luft in Formen gesprüht werden, worauf die Form einige Zeit in W. gelegt u. der Körper darauf aus ihr entfernt wird. Die fertigen Gegenstände können auf Formen gezogen u. bei erhöhter Temp. gestreckt werden. Man spritzt z. B. eine Mischung von 30—70% Polyacrylsäureäthylester mit Talkum in der Schlauchmaschine u. erhält gegen O<sub>3</sub>, Öl u. Wärme widerstandsfähige Schläuche. (E. P. 411 860 vom 13/9. 1932, ausg. 12/7. 1934.) PANKOW.

## XV. Gärungsindustrie.

**V. Bolcato**, *Pufferwirkungen auf die Aktivität eines Aspergillus. Puffergehalt, Eisen und Stickstoff des Mediums.* Die schädigende Wrkg. von Fe u. N auf die Bldg. von Citronensäure durch Aspergillus kann nach Verss. des Vf. durch eine Pufferung mit Na-Citrat (1,5%) aufgehoben werden. Näheres im Original. (G. Chim. ind. appl. 16. 552—55. 1934. Pontelagosouro.) GRIMME.

**F. Wendel**, *Die Verarbeitung von Roggen und von Mais unter Auswertung neuer Forschungsergebnisse.* Angabe von Richtlinien u. Arbeitsvorschriften. (Brennerei-Ztg. 51. 201—02. 1934. Berlin.) GROSZFELD.

**W. V. Cruess** und **L. M. Montgomery**, *Eine Untersuchung über Apfelweingärung.* Aus californ. Apfelwein wurde eine Anzahl Hefen isoliert u. auf ihre allgemeinen u. Gärungseigg. geprüft. Ein Teil bestand aus erwünschten Typen, ein anderer aus für Apfelwein- oder Essigherst. durchaus ungeeigneten wilden Hefen. SO<sub>2</sub> erwies sich als wirksam zur Gärführung durch Unterdrückung der Wrkg. der wilden Hefen. Reinehefe u. SO<sub>2</sub> bewährten sich auch im Großbetriebe. (Fruit Prod. J. Amer. Vinegar Ind. 14. 107—08. 123. 1934. Berkeley, Univ. of California.) GROSZFELD.

**W. V. Cruess** und **L. Quaccia**, *Beobachtungen über Verderben von Most durch Hefen.* Bei Vergärung von Muskatellertrauben traten in den ersten 4 Tagen große Mengen flüchtiger Säuren auf, als deren Ursache mindestens 2 Arten von wilden Hefen ermittelt wurden. Der Fehler ließ sich durch 75-mg/l SO<sub>2</sub> wirksam bekämpfen. (Fruit Prod. J. Amer. Vinegar Ind. 14. 109. 1934. Univ. of California.) GROSZFELD.

**Eduard Jacobsen**, *Wie kann der Schwefelgeschmack bei der Herstellung von Flaschen-süßmosten endgültig behoben werden?* Hinweis auf den Flaschenentschwefler der SEITZ-Werke. (Destillateur u. Likörfabrikant 47. 581. 1934. Berlin SW 61.) GROSZFELD.

**Heinrich Kreipe**, *Berechnung von Weinessigmischen.* Ableitung von Berechnungsformeln in Ergänzung der Formeln von STEINMETZ (vgl. C. 1933. I. 3639) für Spritessig. (Dtsch. Essigind. 38. 428—30. 1934. Berlin, Inst. f. Gärungsgewerbe.) Gd.

**Wilhelm Berwerth**, *Die Schleimbildung bei der Weinessigherstellung und ihre Verhütung.* Schleimbldg. tritt dann auf, wenn die Nährfl. den Essigbakterien unzuträgliche Bestandteile (Konservierungsmittel, Zucker, Stärke, Dextrin, Weinsäure u. a.) enthält. Nach Ausfällung der Weinsäure mit CaCO<sub>3</sub> kommt es auch bei Weinen mit unter 7 Vol.-% A. in Schnelllessigbildnern zu keiner Schleimbldg. (Dtsch. Essigind. 38. 411—12. 1934.) GROSZFELD.

**Curt Luckow**, *Über die Begutachtung von Rum, Arrak und Kirschwasser mit Hilfe der Ausgiebigkeitsprobe.* (Destillateur u. Likörfabrikant 47. 606—09. 1934. Berlin, Inst. f. Gärungsgewerbe. — C. 1933. II. 1269.) GROSZFELD.

**Frigyes Konek** und **Ervin Wettstein**, *Verfahren zur quantitativen Trennung und Bestimmung der im Wein enthaltenen organischen Säuren.* Das Verf. beruht auf der Trennung der Säuren durch Benzoylchlorid in 2 Gruppen, nämlich in Oxysäuren (Äpfel-, Weinsäure usw.) u. Paraffinsäuren (Essig-, Bernsteinsäure usw.). Erhitzt man ein Gemisch der genannten vier Säuren mit etwas überschüssigem Benzoylchlorid auf ca. 150°, so findet Benzoylierung der Oxysäuren unter gleichzeitiger Anhydrid-



bldg. sämtlicher Rk.-Prodd. statt (Bernsteinsäure wird gleichfalls in Succinanhydrid übergeführt!). Durch Digerieren des festen Rk.-Prod. mit h. W. werden sämtliche Anhydride hydratisiert, wobei sich die in k. W. unl. Benzoyläpfel- u. Dibenzoylweinsäure mitsamt der aus überschüssigen Benzoylchlorid stammenden Benzoesäure quantitativ abscheiden. Nach Filtration werden die im Filtrat verbliebenen nicht benzozylierten Essig- u. Bernsteinsäure nach bekannten Methoden getrennt u. bestimmt. Der krystallin. Nd. wird mit KOH verseift u. die Lsg. angesäuert, wobei Benzoesäure so gut wie quantitativ ausfällt (der event. in Lsg. verbliebene Rest kann durch ein entsprechendes Extraktionsmittel entfernt werden). Die in Lsg. verbliebenen Äpfel- u. Weinsäure werden nach bekannten Verff. getrennt u. bestimmt. (Math. nat. Anz. ung. Akad. Wiss. 51. 305—22. 1934. [Orig.: ung.; Ausz.: dtsh.]) SAILER.

**D. W. Stuart**, *Bestimmung von Weinsäure in Apfelwein*. Bei dem Verf. der deutschen amtlichen Weinvorschrift muß die Löslichkeitskorrektur (1,5 ccm 0,1-n. NaOH) beachtet werden. Bei Weinsäuremengen unter 0,1% empfiehlt sich Zusatz u. späterer Abzug von 0,2 g Weinstein. Bei 0,2—0,3% Weinsäure scheidet sich Weinstein bereits vor dem A.-Zusatz ab; 0,5 ccm K.-Acetatlg. sind dann ungenügend u. auf 2 ccm zu erhöhen. A.-Geh. des Apfelweins ist von geringem Einfluß. Koll., besonders Pektin, bedingen zu niedrige Ergebnisse, unabhängig vom Weinsäuregeh. (Analyst 59. 532—33. 1934. Attleborough, Messrs. Gaymer & Co.) GROSZFELD.

**David Raffaeli**, *Über den Nachweis von Sorbit in Wein*. Krit. Nachprüfung der WERNERSchen Methode mit dem Schlusse, daß zur Erreichung des Dibenzalsorbis bei genügender Konz. gearbeitet werden muß, da sich sonst Gemische verschieden zusammengesetzter Kondensationsprodd. bilden. Die halbstündige Abkühlung darf 15—20° nicht unter- bzw. überschreiten. Benzaldehydzusatz in geringem Überschuß, H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> nicht konz., sondern verd. 1:1. (Ind. chimica 9. 1631—34. 1934. Fermo.) GRI.

**Frédéric Levi**, Frankreich, *Alkoholreinigung*. Das Verf. betrifft die Reinigung von sowohl auf synthet. Wege als auch auf gärungstech. Wege jeder Art gewonnenem A. mittels *akt. Kohle, Tierkohle* oder *Silicaten*. Die Adsorbentien können jeder für sich oder in Kombination miteinander je nach den Erfordernissen in der Wärme oder in der Kälte angewendet werden. (F. P. 44 142 vom 30/11. 1933, ausg. 17/10. 1934. Zus. zu F. P. 753 152; C. 1934. I. 2209.) SCHINDLER.

**Heinrich van de Sandt**, Dortmund, *Herstellung einer Spezialwürze und eines Spezialbieres*, dad. gek., daß Hefe in Würze über 65° (Koagulationstemp. des Hefe-eiweißes), gegebenenfalls bis zum Kp., erhitzt wird, so daß die Hefevitamine in die Fl. übergehen. Es kann hierzu gewaschene, hopfenharzfreie oder hopfenharzarme Bottichefe verwendet werden. Außerdem wird die Hefe oder die in Würze suspendierte Hefe oder die schon vitaminisierte Würze mit kurzweiligen Strahlen behandelt. Die erhaltene hefehaltige Würze wird schnell abgekühlt, filtriert u. mit Absorptionsmitteln (Kieselgur) oder mit Wärme unter vermindertem Druck behandelt. Die vitaminreiche Fl. kann mit unbehandelter Würze oder Bier verschnitten werden. Ferner kann die Würze vor dem Verschneiden mit Bier durch Zugabe lebender Hefe vergoren werden. — Zur Herst. des *Spezialbieres* wird n. Würze der Gärung unterworfen u. erst in der vergorenen Würze die Hitzebehandlung der Hefe durchgeführt. Die Hitzebehandlung kann bereits in der angeregten Würze erfolgen, zu der dann noch Hefe zugesetzt wird. Der Hefezusatz kann auch zur fertig vergorenen Fl. erfolgen. (D. R. PP. 575 546 Kl. 6b vom 7/7. 1931, ausg. 1/11. 1934 u. 577 622 Kl. 6b [Zus.-Pat.] vom 8/7. 1931, ausg. 14/11. 1934.) SCHINDLER.

**Franz Hofbauer**, Eggenburg, Niederösterreich, *Herstellung von Gärungsessig*, dad. gek., daß die zur Essigerzeugung notwendige Luft nicht dem Raume entnommen wird, in dem sich die betreffenden Essigbildner befinden, sondern daß den Bildnern reine Luft in die Zuglöcher durch Rohre aus einem anderen Raume oder auch aus dem Freien zugeführt wird, so daß in den Essigbildner nur solche Luft gelangen kann, die mit dem Essigbildner noch in keiner Berührung war. Die Zuleitungsrohre können erwärmt oder abgekühlt werden. Auch kann in dem Raum, aus dem reine Luft entnommen werden soll, O<sub>2</sub> vergast werden. Vgl. hierzu C. 1930. II. 3093. 1932. II. 1709. (Oe. P. 139 445 vom 15/3. 1934, ausg. 10/11. 1934.) SCHINDLER.

**Karl Woidich**, Wien, *Herstellung von Weinschlempeessig*, dad. gek., daß Weinschlempe mit Molke mit oder ohne Wärmeanwendung behandelt wird, wodurch der Zustand, insbesondere der Geruch, der Geschmack u. die Haltbarkeit des daraus hergestellten Speisessigs günstig beeinflusst wird. Die Verbesserung der Farbe kann durch



Farbzusätze oder Kohlebehandlung erzielt werden. (Oe. P. 139 309 vom 25/7. 1930, ausg. 10/11. 1934.) SCHINDLER.

[russ.] W. W. Schritter, Die Technologie der Branntweinbrennerei und die Herst. von alkoholischen Getränken. Leningrad: Isd. Leningr. oblistpolkoma 1934. (175 S.) 4 Rbl.

## XVI. Nahrungs-, Genuß- und Futtermittel.

Michael S. Resnitschenko und Katharin A. Alakrinskaja, *Zur Frage der Bildung des Weizenmehlklebers als eines kolloid-chemischen Komplexes*. Gewinnung künstlichen Klebers durch Vermischen von Glutenin- u. Gliadinpräparaten u. Netzen mit W. gelingt nicht. Ebensovienig erhält man Kleber aus  $\frac{1}{100}$ -n. HCl-Lsgg. von Gliadin u. Glutenin, die mit NaOH bis  $p_H = 6$  neutralisiert wurden, d. h. bis zum isoelekt. Punkt. Der entstehende flockige Nd. hatte keinerlei Ähnlichkeit mit Kleber. Austrocknung natürlich gewonnenen Klebers ruft keine merkbare Veränderung seiner kolloid-chem. Eigg. hervor, wogegen A.-Behandlung den Kleber verschlechtert bzw. ganz zerstört, weshalb Gewinnung künstlichen Klebers aus Glutenin u. Gliadin unmöglich ist. Da die Hauptvorbedingung zur Kleberbildg. die Erhaltung seiner kolloid-chem. Eigg. ist, erscheint die Frage nach einer etwaigen Beteiligung irgendwelcher Ergänzungsstoffe an diesem Prozeß als unwesentlich. (Mühle 72. Mühlenlabor. 5. 7—10. 4/1. 1935.) HAEVECKER.

Hugo Kühl, *Der Stärkeabbau im gedörrten Weizen*. Aus wss. Mehlauszügen verschied. stark gedörrter Weizen werden durch A. verschiedener Konz. nacheinander Amylodextrin, Erythroextrin u. Achroodextrin ausgeflockt u. im Filtrat die Maltose bestimmt. In stark erhitztem Weizen sind die Dextrine vorwiegend als Erythroextrine vorhanden, Amylodextrine fehlen vollständig u. Achroodextrine sind nur in geringfügiger Menge zu beobachten, dagegen ist die Maltose angereichert. In heller gerösteten Weizen sind Amylodextrin u. Achroodextrin vorwiegend, Erythroextrin u. Zucker treten erst in zweiter Linie auf. (Chemiker-Ztg. 58. 1011. 15/12. 1934. Berlin-Zehlendorf.) HAEVECKER.

L. J. Bohn, *Einige Faktoren, die die Qualität von Pulverkuchenmehlen beeinflussen*. Unters. an Ontarioweichweizenmehlen zeigten, daß mit feinerer Sichtung u. Behandlung mit 1% NOCl<sub>2</sub> die Qualität als Kuchenmehl steigt. Ebenso eignen sich besser die Ernten mit niedrigem N-Geh. als mit hohem N-Geh. (Cereal Chem. 11. 598—614. Nov. 1934. Ontario Agricultural College, Guelph, Ontario, Canada.) HAEV.

Angelo Mangini, *Über den Gehalt an Alkohol und Zucker im Fruchtwasser der Olive*. IV. (III. vgl. C. 1934. I. 966.) Die in den Jahren 1933/34 ausgeführten Vers. ergaben im Mittel 2,67% Zucker u. 0,48% A. Außerdem wurde das Vork. von Mannit bestätigt. (Ann. Chim. applicata 24. 587—94. 1934. Bari.) GRIMME.

G. Krauß, *Untersuchungen über den Gehalt an Vitamin C in Fruchtsäften und Äpfeln*. Apfel- u. Traubensäfte des Handels enthielten, auch k. hergestellt, kein Vitamin C, Orangeaden nennenswerte Mengen. Äpfel hatten ihren Vitamingeh., solange sie genießbar waren, behalten. Frisch gepreßter, noch nicht durch Luft gebräunter (oxydierter) Apfelsaft, enthält Vitamin C, ebenso frische Apfelrester. (Z. Unters. Lebensmittel 68. 377—89. 1934. Vaihingen a. F.) GROSZFELD.

Albert Lütje, *Essenzen und Grundstoffe für die Brauselimonaden*. Besprechung im Zusammenhang. (Mineralwasser-Fabrikant u. Brunnen-Händler 38. 906—07. 1934. Bremen.) GROSZFELD.

Adolf Wenusch, *Erschöpfend destillierte Tabake spalten kein Nicotin mehr ab*. Die Erscheinung, daß Rückstände von der W.-Dampfdest. alkalisierter Tabake nach längerem Stehen bei neuerlicher Dest. auch dann wieder Nicotin an das Destillat abgeben, wenn bei der früheren Dest. kein Nicotin mehr im Destillat nachzuweisen war, wird auf Grund der beschriebenen Vers. durch Ggw. sehr schwer wasserdampflichtiger Alkaloide u. durch die Tatsache erklärt, daß auch im feinstgepulverten Tabak noch Alkaloide in zunächst unversehrt gebliebenen Zellen eingeschlossen sind u. erst nach längerer Maceration der Zellwand durch das Alkali befreit werden. Die von PYRIKI (C. 1934. I. 2367) angenommene Ggw. eines nicotinabspaltenden Glucosids im Tabak wird durch die Befunde des Vf. zwar nicht eindeutig widerlegt, doch scheinen die Annahmen des Vf. die fraglichen Erscheinungen einfacher zu erklären. (Pharmaz. Zentralhalle Deutschland 76. 17—20. 10/1. 1935. Wien.) DEGNER.



**F. W. F. Arnaud**, *Verluste beim Kochen von Fleisch*. Nach Kochverss. (Tabelle im Original) war der Kochverlust bei engl. Rindfleisch u. argentin. Kühlfleisch nahezu derselbe, ebenso stimmten Verdaulichkeit, Mineralstoffgeh. u. Nettokochverlust prakt. überein. (Analyst 59. 536—38. 1934. Maidstone, Kent, Sessions House.) GROSZFIELD.

**Egidio Caserio**, *Analytische Untersuchungen und kritische Erwägungen über die nahrungsmittelchemische Zusammensetzung und den physiologischen Wert von Hefezextrakten in Vergleich zu Fleischextrakten*. Vollständige nahrungsmittelchem. u. Aschenanalyse von 2 Hefenzextrakten u. 6 Fleischextrakten, welche wiederum den höheren physiolog. Wert der letzteren beweisen. Reichhaltiges Tabellenmaterial im Original. (Ind. ital. Conserve aliment. 10. 296—300. 1934. Pavia.) GRIMME.

\* **A. Scheunert** und **M. Schieblich**, *Über den Vitamin-A-Gehalt des Herings*. Geschlechtsreife Heringe enthalten nach Verss. Vitamin A in ihren Geschlechtsprodd. Die weiblichen Prodd. (Rogen) sind reicher an Vitamin A als die männlichen. Durch Räuchern wird der Vitamin-A-Geh. nicht geschädigt. (Z. Unters. Lebensmittel 68. 409—11. 1934. Leipzig, Vet.-Physiolog. Inst. der Univ.) GROSZFIELD.

**J. M. Brannon** und **M. J. Prucha**, *Gefahren schlechter Milch*. Nach Fütterungsverss. an Ratten bewirkte mangelhafte Rohmilch deutliche Wachstums- u. Ernährungsstörungen durch Milchkakterien, die nach pasteurisierter Milch ausblieben. (Milk Plant Monthly 23. Nr. 12. 30—31. 1934. Univ. of Illinois.) GROSZFIELD.

**Léontine Briart**, *Die Bestimmung der löslichen Saccharide in den Nahrungsmitteln*. Übersicht über Verf. der genannten Art u. krit. Besprechung. 107 Zitate. — Verf. zur Best. von Glucose (*g*), Fructose (*f*), Lactose (*l*), Maltose (*m*), Saccharose (*s*) u. Dextrin (*d*) nebeneinander: 1. Gesamtsaccharide nach VON FELLEBERG oder densim.-tblr. (WINDISCH-Tafeln)  $W = g + f + l + m + s + d$ ; 2. Gesamt- $[\alpha]$   $A = 52,5 \cdot l/100 + 131,4 \cdot m/100 + 53 \cdot g/100 + 66,5 \cdot s/100 + 93,5 \cdot f/100 + 8 \cdot d/100$ ; 3. Gesamt-Red.-Vermögen nach BERTRAND, bezogen auf Glucose  $R = g + f + 0,68 l + 0,55 m$ ; 4. Gesamt-Red.-Vermögen jodometr.  $R_2 = g + 0,5 l + 0,5 m + k d$ ; *s* durch Best. des Red.-Vermögens nach Inversion ( $R_1$ ),  $s = 0,95 (R_1 - R)$ ; 6. Dextrin, gewogen nach Dialyse = *d*; hierin Best. von  $\delta$  u. *k*.  $g = 0,412 A - 2,122 W + 1,839 s + 2,498 R + 0,379 R_2 + (-0,397 k - 0,412 + 2,113) d$ .  $f = 0,412 A - 1,113 W + 0,839 s + 2,498 R - 1,603 R_2 + (1,603 k - 0,412 \delta + 1,113) d$ .  $l = -2,848 A + 6,934 W - 5,04 s - 9,596 R + 4,171 R_2 + (-4,171 k + 2,848 \delta - 6,934) d$ .  $m = 2,025 A - 2,709 W + 1,362 s + 4,601 R - 2,965 R_2 + (2,965 k - 2,025 \delta + 2,709) d$ . (J. Pharmac. Belgique 16. 841—47. 869—76. 896—903. 919—24. 937—44. 961—67. 987—91. 1011—18. 16/12. 1934.) DEGNER.

**Josef Kulman**, *Methode zur Bestimmung der Bromate in Mehlen*. In einem Zentrifugenrohr von besonderer Form (Zeichnung im Original) wird das Mehl mit Chlf. durchgeschüttelt u. zentrifugiert. Das auf dem Boden sich ansammelnde Bromat wird mit H in statu nascendi zu Bromid reduziert u. mit Fluoresceinlg. nach BEINES (1928) identifiziert, wobei das freiwerdende Br<sub>2</sub> mit Fluorescein Tetrabromfluorescein bildet u. Rotfärbung entsteht. Durch wiederholtes Ausschleudern können Spuren von Bromaten angereichert werden. Zur Best. der Bromate werden in einem anderen Zentrifugenrohr aus Bronze von besonderer Form 40 g des Mehles eingewogen, mit 75 cem CCl<sub>4</sub> 5 Min. bei 2000—2500 Umdrehungen in der Min. zentrifugiert. Der Bodensatz wird auf einem Goochtiiegel gesammelt, mit 30—50 cem CCl<sub>4</sub> entfettet, in 30 cem gel. u. nach Zusatz von KJ + HCl jodometr. titriert. (Z. Unters. Lebensmittel 68. 375—77; Chem. Listy Vědu Průmysl 28. 241—42. 1934. Prag, Karls-Univ.) GROSZFIELD.

**Otto Haltmeier**, *Aschetafeln*. Nomogramme zur Ermittlung der Trockensubstanz von 4—6 g Mehl bei W.-Geh. von 9—21%, u. zur Ermittlung des Aschegeh. von 3,2 bis 5,5 g Trockensubstanz bei einem Ascherückstand von 28—61 mg. (Mühle 71. 1473—76. 21/12. 1934.) HAEVECKER.

**Alfred Köster**, *Die Bestimmung der künstlichen Asche im Mehl*. Nachweis von Sand geschieht am besten durch Veraschen des Mehles bei niedriger Temp., etwa 550°, bei der die Asche nicht schm. u. die Mineralsubstanzen sich nachher leichter in HCl lösen. CaO u. CaSO<sub>4</sub> bleiben als loses Pulver in der Asche zurück. Ba<sup>++</sup> u. Ca<sup>++</sup> sind spektroskopisch in salzsauren Mehllsgg. leicht nachweisbar. (Mühle 72. Mühlenlabor. 5. 3—8. 4/1. 1935. Duisburg, Inst. f. Mehlphysik.) HAEVECKER.

**E. Jung**, *Die Umrechnung der Mehlasche auf Trockensubstanz bei einem Wassergehalt des Mehles von 10—17%*. Tabellen. (Z. ges. Getreide-, Mühlen- u. Bäckereiwiss. 21. 257—62. Dez. 1934. Berlin, Inst. f. Müllerei.) HAEVECKER.



**F. Provvedi**, *Über die Bestimmung eines Glucosezusatzes in Sprudelwässern u. Sirupen*. Bei vergleichenden Best. nach den verschiedensten Methoden erwies sich das Jodometr. Verf. nach AUERBACH als das beste. (Ind. ital. Conserve aliment. 10. 271—74. 1934. Rieti.) GRIMME.

**A. Lendner**, *Über eine häufige Fälschung des Pfeffers*. Angabe zweier Methoden zum Nachweis der Verfälschung mit feingemahlten Paradieskörnern (Samen von Amomum melegueta ROSCOE = Aframomum melegueta SCHUMANN, „Semen Paradisi“). (Pharmac. Acta Helvetiae 9. 224—29. 1934.) DEGNER.

**C. Massatsch**, *Die colorimetrische Bestimmung der Chlorogen- und Kaffeesäure im gerösteten Kaffee*. Entgegnung an PLÜCKER u. KEILHOLZ (vgl. C. 1934. II. 2766). (Z. Unters. Lebensmittel 68. 437—38. 1934. Berlin.) GROSZFELD.

**Jean Mayor**, Zürich, *Nahrungsmittel*. Man trennt von den Getreidekörnern die Keime ab, röstet diese u. behandelt sie mit ultravioletten Strahlen u. mischt das so erhaltene Prod. mit einem Milcherzeugnis, z. B. Milchpulver, oder einem Milchemhlpräparat. Das Rösten findet zweckmäßig bei 100° statt. Vorteilhaft setzt man den Keimen etwas NaCl zu. (Schwz. P. 168 613 vom 27/4. 1933, ausg. 2/7. 1934. Zus. zu Schwz. P. 163 529; C. 1934. II. 4540.) BIEBERSTEIN.

**Harold George Lee**, West Bromwich, Staffordshire, England, *Kartoffelkonservierung*. Die geschälten Kartoffeln werden zunächst der Einw. von SO<sub>2</sub> unterworfen u. dann kurz in einer wss. Lsg. von Essigsäure u./oder KNO<sub>3</sub> gekocht. Für die Vorbehandlung eignen sich folgende Lsgg.: 1. 100 (Teile) W. u. 1 H<sub>2</sub>SO<sub>3</sub> (5%); 2. 100 W., 2 Eg., 5 KNO<sub>3</sub> u. 1 H<sub>2</sub>SO<sub>3</sub> (5%); 3. 100 W., 2 Eg. u. 1 H<sub>2</sub>SO<sub>3</sub> (5%); 4. 100 W., 5 KNO<sub>3</sub> u. 1 H<sub>2</sub>SO<sub>3</sub> (5%). Die so behandelten Kartoffeln halten sich wie frische ohne Verfärbung. (E. P. 417 506 vom 2/3. 1933, ausg. 1/11. 1934.) SCHINDLER.

**Charles Everett Breizy**, Pittsfield, Mass., V. St. A., *Pökelsalz*. 1,5 (Teile) NaNO<sub>2</sub> werden mit 1 NaNO<sub>3</sub> im Al-Kessel unter ständigem Rühren bei 225—230° geschmolzen. Unter Innhalten der Temp. wird 0,5 NaCl hinzugefügt u. so lange erhitzt, bis auch dieses mit verschmolzen ist. Sodann wird die M. in dünnen Schichten abgekühlt, wobei schnelle Erstarrung eintritt. Zum Pökeln werden 1/4 ounce der M. zu 3 (pounds) NaCl auf 100 Fleisch verwendet. (A. P. 1 976 831 vom 1/5. 1934, ausg. 16/10. 1934.) SCHINDLER.

## XVII. Fette. Seifen. Wasch- u. Reinigungsmittel. Wachse. Bohnermassen usw.

**Sei-ichi Ueno**, *Über die negativen Katalysatoren der Hydrierung von Ölen*. X. *Über den hemmenden Einfluß von Farbstoffen bei niedriger Temperatur*. (VIII. vgl. C. 1930. I. 916.) Vf. hat Sojabohnenöl mit 2% Ni-Katalysator unter Zusatz von 1% der verschiedensten Farbstoffe hydriert u. folgendes festgestellt: 1. Direkte Farbstoffe wirken schwach hemmend; niedrige Hydrierungstemp. vermindert diesen Einfluß. 2. Saure Farbstoffe haben im allgemeinen geringen Einfluß. 3. Bas. Farbstoffe wirken merklich hemmend. 4. Schwefelfarbstoffe wirken als Gifte. 5. Eisfarbstoffe, welche NO<sub>2</sub> enthalten, wirken ausgesprochen verzögernd. 6. Im allgemeinen wirken die Radikale OH, SO<sub>3</sub>Na u. CO<sub>2</sub>Na schwach verzögernd, dagegen NH<sub>2</sub> u. NO<sub>2</sub> merklich antikatalyt.; kommen aber NH<sub>2</sub> u. OH oder NO<sub>2</sub> u. NH<sub>2</sub> zusammen im Farbstoffmol. vor, so scheint die hemmende Wrkg. verringert zu werden. (J. Soc. chem. Ind., Japan [Suppl.] 37. 497 B—505 B. 1934. Osaka, Univ. [Nach engl. Ausz. ref.]) LINDENBAUM.

**H. Schmalfuß, H. Werner, A. Gehrke und R. Minkowski**, *Ketonigwerden gereinigter Fette*. VIII. *Der wirksame Lichtbereich*. III. (VII. vgl. C. 1934. I. 970.) Durch Licht unterhalb der Wellenlänge 410 m $\mu$  wird Sojaöl schnell ketonig, mehrmals schneller als Laurinsäuremethylester, auf den nur Licht unterhalb der Wellenlänge 330 m $\mu$  wesentlich einwirkt. Der Wirkungsabfall im längerwelligen Teil ist bei Sojaöl flacher als bei Laurinsäureester. Hartes u. weiches Röntgenlicht sowie elektromagnet. Kurzwellen ließen Sojaöl nicht ketonig werden. (Margarine-Ind. 27. 93—95. 1934. Hamburg, Univ.) SCHÖNFELD.

**H. Schmalfuß, H. Werner, A. Gehrke und R. Minkowski**, *Ketonigwerden gereinigter Fette*. IX. (VIII. vgl. vorst. Ref.) Durch sichtbares Licht der Wellenlängen 450—650 m $\mu$  wird Sojaöl weder ketonig noch aldehydig. Ein schwaches Gelbfilter genügt, um das Öl vor dieser Art des Verderbens zu schützen. (Margarine-Ind. 27. 167. 1934. Hamburg, Univ.) SCHÖNFELD.



**Walter Obst**, *Deutsches Walnußöl*. Angaben über Ertrag u. Zus. (Allg. Öl- u. Fett-Ztg. 31. 482. 1934.) SCHÖNFELD.

**Alph. Steger und J. van Loon**, *Studien über die Polymerisation von fetten Ölen*. IV. *Untersuchungen über die Zusammensetzung von Leinöl- und Perilla-Standölen*. Vorl. Mitt. (III. vgl. C. 1934. I. 1901.) Unters. der aus den Standölen hergestellten Fettsäureäthylester. Ein Leinölstandöl der  $n_D^{20} = 1,4895$ , JZ. (WJJS) 118 (nach 2 Std.n.), SZ. 10—11 lieferte Äthylester der VZ. 183,5 u. Mol.-Gew. (berechnet) 305, JZ. 108,  $n_D^{20} = 1,4703$ . (Der in Aceton l. Teil des Standöles enthielt 10,8%, der unl. 9,4% gesätt. Fettsäuren; von einer Trennung des Standöles in polymerisierte u. nicht-polymerisierte Bestandteile kann also nicht die Rede sein). Bei der Hochvakuumdest. lieferten die Fettsäuren 26% Kp. bis 96° (JZ. 91,7, RhZ. 61,4,  $n_D^{20} = 1,4593$ , VZ. 189, Mittleres Mol.-Gew. 297); 31% Kp. 96—105° (JZ. 103,8, RhZ. 70,8,  $n_D^{20} = 1,4614$ , VZ. 182, Mittleres Mol.-Gew. 308); 20% Kp. 105° (vorwiegend über 140°) — 200° (JZ. 120,5, RhZ. 60,9,  $n_D^{20} = 1,4803$ , VZ. 178, Mittleres Mol.-Gew. 314); 23% Rückstand (JZ. 123,0, RhZ. 52,1,  $n_D^{20} = 1,4907$ , VZ. 175, Mittleres Mol.-Gew. 320). Die Ester aus dem normaldicken Standöl bestehen also aus 2 verschiedenen Teilen: einem bis 105° sd., aus Estern der gesätt., der ungesätt.-nicht-polymerisierten u. der schwach polymerisierten Fettsäuren bestehenden Teil, u. einem über 105° sd. Teil. Die beiden letzten Fraktionen enthalten nach dem  $n_D$  die stark polymerisierten Anteile. Die unerwartet niedrige VZ. der 3. Fraktion u. des Rückstandes deuten auf eine Änderung in der Zus. des Standöles beim Verkochen hin u. Bldg. von Verbb., welche auf 1 COOH mehr als 17 C enthalten. Ähnliche Ergebnisse lieferte die Unters. eines bei 285° zur Gelatinierung verkochten techn. Standöles. Was die Zus. der Gesamtfettsäuren betrifft, scheint zwischen einem gelatinierten u. nichtgelatinierten Leinölstandöl nur ein Unterschied in den Mengen der vorhandenen hoch-, niedrig- u. nichtpolymerisierten Anteile zu bestehen. Bei der Verkochung von Leinölen (oder Holzölen) findet eine allmähliche Anreicherung an hochpolymerisierten kolloiden Bestandteilen statt, welche im Rest des Öles nur bei einer gewissen Grenze l. bleiben, aber bei Überschreitung dieser Grenze sich gelartig ausscheiden u. die M. zur Erstarrung bringen. Viel freie Fettsäuren usw. können diese Löslichkeitsgrenze verschieben (vgl. C. 1932. II. 466). Analoge Resultate der Unters. der Äthylester bei 300° in CO<sub>2</sub> verkochten La-Plata-Leinölstandöles. — Die Unters. der bei Hochvakuumdest. erhaltenen Äthylesterfraktionen von Perillaölstandölen ergab analoge Resultate, wie die Leinölstandölanalyse. Die ersten Destillate der Perillastandölester (bis 96°) zeigen bei längerer Einw. der WJJS-Lsg. zunehmende Halogenaddition, zum Beweis, daß auch die niedrigsd. Anteile der Ester polymerisierte Bestandteile enthalten; aus den Endwerten der JZZ. folgt, daß die ersten Fraktionen noch Linolen- u. Linolsäureester enthalten, ferner, daß an der Polymerisation auch die Linolsäure beteiligt ist. Der Dest.-Rückstand der Ester aus bei 300° verkochtem Perillaöl änderte bei weiterer Erhitzung auf 300° nicht mehr die  $n_D$ , JZ. u. RhZ. Aus den JZZ. u. übrigen Eigg. der ersten Fraktionen folgt, daß darin viel Linolsäure- u. wenig Linolensäureester vorhanden sein können; der Rückstand muß mehr polymerisierte Linolen- als Linolsäure enthalten. (Recueil Trav. chim. Pays-Bas 53 [4] 15). 769—78. 1934. Delft, Techn. Hochsch.) SCHÖNF.

**Yoshiomi Yendo**, *Studien über das hydrierende Spalten von Fischölen*. Unter Anwendung eines besonderen Katalysators gelang es, aus Fischölen 60—70% Leichtöle, D. 0,7, zu erhalten. Die Spaltung erfolgte durch 3-std. Erhitzen auf 450° bei einem Anfangsdruck von 150 at H<sub>2</sub>. Die O-Verbb. der Öle verwandeln sich hierbei in H<sub>2</sub>O, CO<sub>2</sub> u. CO; die Spaltöle waren meist gesätt. KW-stoffe. Die Temp. sinkt nach Erreichen von 440° plötzlich um 20—30° u. steigt dann erst auf 450°; der Druck sinkt bei 150—200°, vermutlich infolge Bldg. der hydrierten Fettsäuren. (Sci. Pap. Inst. phys. chem. Res. 24. Nr. 509/11. Bull. Inst. phys. chem. Res. [Abstr.], Tokyo 13. 51. 1934. [Nach engl. Ausz. ref.]) SCHÖNFELD.

**Leo Ivanovszky**, *Die Grundlagen der Wachssynthese*. Zusammenfassender Bericht über die Gewinnung hochmolekularer Fettsäuren (aus Montanwachs, Wollfett, durch Oxydation von KW-stoffen usw.) u. Alkohole, die Estersynthese u. die Herstellung wachsart. Chlornaphthaline. (Seifensieder-Ztg. 61. 523—25. 543—45. 563—66. 583 bis 584. 603—05. 1934.) SCHÖNFELD.

**A. Grün**, *Die Grundlagen der Wachssynthese*. (Vgl. IVANOVSKY, vorst. Ref.) Richtigstellung. (Seifensieder-Ztg. 61. 558. 1934.) SCHÖNFELD.

—, *Das Sieden von Grundseifen im Kleinbetrieb*. Der vorteilhafteste Ansatz besteht



aus 65% Talg, 25% Schweinefett, 10% Cocosöl mit teilweise kleinen Veränderungen. (Seifensieder-Ztg. 61. 273—74. 1934.) SCHÖNFELD.

M. S. Fischbein, *Synthetisches Glycerin und die Gewinnung von Glycerin durch Gärung*. Übersichtsreferat. (Kriegschem. [russ.: Wojennaja Chimija] 1934. Nr. 2. 12—15.) BERSIN.

L. Szegö, *Über die Waschkraft sulfonierter Seifen*. II. (I. vgl. SZEGÖ u. BERETTA C. 1934. II. 3331.) Im Vergleich mit gewöhnlichen Seifen bewirkt bei gleicher C-Atomanzahl die Einführung von Sulfogruppen eine bedeutende Steigerung der Capillaraktivität. Die angewandten Sulfoseifen entsprachen der Formel R·O·SO<sub>3</sub>Na. Außerdem ergab sich, daß bei Ansteigen der C-Atomzahl in der Kette die Waschkraft progressiv wächst. Im Original kolloid chem. Deutungen der Washkrwg. (G. Chim. ind. appl. 16. 533—37. 1934. Mailand.) GRIMME.

A. G. Arend, *Herstellung von Shampoopräparaten*. Abhandlung über Grundstoffe u. Technik der Herst. (Perfum. essent. Oil Rec. 25. 298—300. 1934.) ELLMER.

[russ.] M. Elzufen, *Handbuch der Fettindustrie*. Moskau: Gisleprom 1934. (551 S.) Rbl. 10.50.

## XVIII. Faser- u. Spinnstoffe. Holz. Papier. Cellulose. Kunstseide. Linoleum usw.

Herman Boxser, *Textilfasern für Wärmeisolation*. Vergleichende Besprechung der wichtigsten Tier- u. Pflanzenfasern im Hinblick auf ihre *Wärmeleitfähigkeit*. Die tier. Fasern besitzen besonders gute wärmeisolierende Eigg.; sie werden in dieser Hinsicht nur von *Kapok* übertroffen. Die tier. Fasern sind den mineral., vor allem dem *Asbest*, nicht nur in der Wärmeisolation, sondern auch in der Elastizität überlegen. (Amer. Dyestuff Reporter 23. 442—44. 30/7. 1934.) FRIEDEMANN.

O. M. Morgan und B. J. Kenalty, *Der Einfluß atmosphärischen Schwefeldioxyds auf Baumwolltextilien*. Wäsche, die naß von den Wäschereien abgeliefert u. in der Luft von Industriegegenden getrocknet wird, soll, namentlich im Winter, durch Einw. von SO<sub>2</sub>, erhebliche Festigkeitseinbußen zeigen. Vf. haben unter genauer, analyt. Kontrolle der SO<sub>2</sub>-Konz. Baumwollstoff 1. mit verschiedenen Lsgg. getränkt, in einer SO<sub>2</sub>-Atmosphäre von 2/1 Million getrocknet, bei 400° F. gebügelt 3 Stdn. gelagert u. dann gewaschen oder 2. ebenso, aber ohne SO<sub>2</sub> behandelt u. 3. wie 1., aber ohne Wäsche behandelt. Es ergab sich, daß die SO<sub>2</sub>-Behandlung keinen erkennbaren Einfluß hatte, obgleich die von Vf. gewählte Konz. von 2/1 Million viel höher als in der Praxis war. Die beobachteten Schädigungen sind vielleicht auf SO<sub>2</sub> in der Industrieluft zurückzuführen. — Die oben erwähnten Tränklsgg. waren: 0,025% FeCl<sub>3</sub> + 0,1% Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>; 0,005% Seife, 0,005% Chlorlsg.; Oxal- oder Essigsäure, um ein pH = 5,5 zu erreichen; (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> als mildes Alkali u. Sucrose als Reduktionsmittel. Diese Chemikalien wurden allein oder in Kombination angewandt. (Canad. J. Res. 11. 53—61. 1934.) FRIEDE.

Margaret H. Preston und J. A. Matthew, *Absorption von Wasser durch Leinen*. II. *Gewebe*. (I. vgl. C. 1935. I. 496.) Verschiedene Gewebe, frisch vom Webstuhl kommend oder appretiert oder gewaschen wurden nach verschiedenen Methoden geprüft. Die „Methode der nassen Oberfläche“ ist nur bei genauer Innehaltung der Vers.-Bedingungen brauchbar, die Untersinkmethode gar nicht. Vf. wählten, wie bei den Garnen, die Tauchmethode u. fanden, daß die Zwirnung des Garns im Endeffekt keinen Einfluß auf die W.-Aufnahme des Gewebes hat, ferner, daß die W.-Aufnahme bei Stoffen aus Werg größer ist als die bei Leinengeweben. Die Benetzung ist von der Dichte des Gewebes unabhängig, doch nimmt die Menge des zurückgehaltenen W. mit zunehmender Gewebedichte, namentlich bei gewaschenem Stoff, stark ab. Die Benetzung hängt stark von der Reinheit der Faseroberfläche ab u. ist nur bei vollgebleichter Ware vollständig. Feinheit des Garns u. Webart machen in Benetzung u. W.-Aufnahme wenig aus. (J. Text. Inst. 25. Trans. 371—90. Dez. 1934.) FRIEDE.

—, *Reinigen und Bleichen von Rohleinen*. Sengen, Entschlichten, Bäuchen u. Bleichen der Ware; man bleicht meist mit Chlorkalk. H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> oder Na<sub>2</sub>O<sub>2</sub> stellen sich zu teuer. (Dtsch. Färber-Ztg. 71. 13. 13/1. 1935.) FRIEDEMANN.

J. Wassermann, *Der Anbau von Ramie in Transkaukasien*. Geschichtliches, Anbau, Düngung, Schädlinge u. ihre Bekämpfung. (Monthly Bull. agric. Sci. Pract. 25. 390—93. Sept. 1934.) FRIEDEMANN.



**R. Burgess**, *Natürliche und erworbene Widerstandsfähigkeit von tierischen Haaren gegen mikrobiologische Agentien*. Vf. hat natürliche Haar- u. Hornprodd., sowie in verschiedener Weise behandelte Textilprodd. mit standardisierter *Trypsinlsg.* behandelt (vgl. C. 1934. II. 3459). Stärkere Haare, wie Menschen-, Kuh-, Roß- u. Schafhaare, werden weniger angegriffen als z. B. Ziegen- oder Kamelhaare. Biehromat, wie beim Färben angewandt, gibt sehr guten Schutz, der durch *Eulan N*, das allein schwächer wirkt, bedeutend verstärkt wird; die Wrkg. beruht auf chem. Veränderung der Faser, nicht auf baktericider Wrkg. *Catechu* mit Cr oder CuSO<sub>4</sub> wirkt stark bakterienfeindlich. Ein Schutz gegen bakterielle Zerstörung empfiehlt sich bei Badeanzügen (Chromfärbung), Babywindeln (reduzierte Cr-Verbb.), Papiermaschinenfilze (Cr u. *Eulan N*) u. bei wollbezogenen Rollen für Wollwaschmaschinen. (J. Text. Inst. 25. Trans. 391 bis 400. 1934.) FRIEDEMANN.

**Albrecht Hase**, *Erfahrungen mit Eulanen*. Allgemeines über die in W. I. *Eulane* (*Eulan neu*, *W extra*, *NK*) u. die nur in organ. Lösungsm. I. *Eulane AL* u. *BL*. (Umschau Wiss. Techn. 38. 920—21. 11/11. 1934.) FRIEDEMANN.

**P. Kraus**, *Chemisch-physikalische Betriebskontrolle in Zellstoff- und Papierfabriken*. (Wbl. Papierfabrikat. Sond.-Nr. 1934. 11—12.) FRIEDEMANN.

—, *Unvollkommen gelöste Probleme bei der Fabrikation des Papiers und der Cellulose*. Bei Papierlumpen ist die Anwesenheit von mercerisierten Geweben zu beachten, da diese Löschpapiere höchster Qualität liefern können, ebenso von *Kapok*, der sich sehr für weiche u. füllige Papiere eignet. *Holzschliff* könnte durch Waschen mit chem. Lsgg. verbessert werden; der Chemismus bei der Herst. des *Braunschliffs* ist noch ungeklärt; die Bleiche von Braunschliff ist z. Zt. unmöglich. Bei dem *Sulfitverf.* ist der Gang der Kochung noch nicht genügend lenkbar; Abbrechen der Kochung zu einem bestimmten Zeitpunkt würde Zwischenprodd. zwischen Schliff u. Zellstoff liefern, die z. B. für Zeitungspapier wertvoll sein würden. Weitere Probleme stellt die Ablaugenverwertung u. die Gewinnung der darin enthaltenen wertvollen Prodd. dar, dann die Kochung von Holzabfällen, von Laubhölzern u. Gräsern, die Mahlung (schmierig u. rösch), die Bleiche, die Leimung u. ihr Einfluß auf die Qualität des Papiers, die Färberei u. die Abwasserreinigung. (Papeterie 56. 1026—29. 1077—81. 25/10. 1934.) FRIEDE.

**Robert Karlberg**, *Schleimabsetzungen in den Zellstoff- und Papierfabriken, sowie deren Bekämpfung mit Chlor oder Chloramin u. a.* Übersicht über die bisher verwandten Methoden u. über die Schwierigkeiten bei deren Beurteilung. Keine der versuchten Methoden erweist sich als ganz zufriedenstellend, weshalb Vf. auf die Probleme hinweist, die noch der Lsg. harren. (Svensk Pappers-Tidn. 37. 539—43. 15/9. 1934. Hallstavik.) E. MAYER.

**S. R. H. Edge**, *Die Erforschung von Harzfragen im Laboratorium*. (Paper-Maker Brit. Paper Trade J. 88. Techn. Suppl. 207—08. 214—15. Paper Mill Wood Pulp News 57. Nr. 50. 4. 10—12. 15/12. 1934. — C. 1935. I. 331.) FRIEDEMANN.

**George F. Kennedy**, *Vereinfachtes Leimungsverfahren*. Besprechung des *Bewoid-verfahrens* nach Dr. BRUNO WIEGER. (Paper Mill Wood Pulp News 57. Nr. 50. 8. 15/12. 1934.) FRIEDEMANN.

**E. L. Puffer**, *Farbe in der Papiermacherei*. Allgemeine Betrachtungen über die gesamte *Papierfärberei*. Verwendung bas., direkter u. Pigmentfarben. Einfluß des W. u. Rückwassers u. des pH. Echtheit der Papierfarben. (Paper-Maker Brit. Paper Trade J. 88. Annual Nr. 35—38. Paper Mill Wood Pulp News 57. Nr. 44. 6. 8. 10. 12. 1934.) FRIEDE.

**A. H. Whitaker**, *Pigmente für die Papiermacherei. Ihre Herstellung und Anwendung*. Vf. beschreibt drei Serien von organ. Farbstoffpigmenten, die durch gute Lichtechtheit u. gute färber. Eigg. ausgezeichnet sind. 1. in W. unl., 100%ig. Farbstoffe, meist *Monoazofarbstoffe*. Sie kommen in Pulverform, wie z. B. *Indanthrenblau GGSL*, in den Handel oder besser als W.-Paste. Als Beispiele nennt Vf. *Permanentgelb G*, *GR* u. *5 G*, *Monoazofarbstoffe* vom Typ der deutschen *Hansagelb*-Marken. 2. Konzentrierte Lacke der bas. Farbstoffe, wie *Malachitgrün*, *Rhodamin*, *Methylviolett* usw. mit komplexen Säuren, wie *Phosphor-Wolframsäure*. Diese brillanten, ausgiebigen u. lichtechten Prodd. sind denen mit Gerbsäure, Brechweinstein, Katanol usw. weit überlegen. 3. Lösliche oder teilweise l. *Monoazofarbstoffe*, mit BaCl<sub>2</sub> oder CaCl<sub>2</sub> gefällt; sie sind färber. am wenigsten befriedigend. Dispergiertmittel, wie *Türkischrotöl* oder die modernen *Naphthalinsulfosäurederiv.* geben unbefriedigende Resultate. Die Anwendung der Pigmente im Holländer erfolgt vorteilhaft so: Zusatz des Pigments, des Alauns u. zuletzt des Leims. Vf. beschreibt eine Reihe Probefärbungen mit organ. Pigmenten, die z. B. in Gelbtönen an Brillanz das *Auramin O* übertreffen u. in Echtheit



gegen Alkali u. Atmosphärien die *Chromgelbs*. Beispiele: *Irgalite Red RN extra*, *-Yellow 5 G*, *-Yellow SGR*, alles Monoazofarbstoffe, u. *Irgalite Green EB*, *-Brilliant Red R* u. *-Blue FF*, Prodd. aus bas. Farbstoffen. Da der Alaun, nicht der Leim, die Fixierung der Pigmente bewirkt, so können auch *Löschpapiere* ohne Schaden damit gefärbt werden. Von Papierhalbstoffen werden *Sulfitzellstoffe* gut gefärbt, schlechter *Holzschliff*, am schlechtesten *Esparto*; Chromgelbs verhielten sich ebenso. Volle Färbungen wurden in rund einer Stde. erreicht; Zweiseitigkeit war selten. *Indanthrenblau i. Plv.* übertrifft an Lichtechtheit das *Preussischblau* u. das *Ultramarin*, das erstere auch in Alkaliechtheit, das letztere in Säureechtheit. Im allgemeinen verbieten sich die Indanthrenpulver durch ihren Preis. Weniger brillant als die Pigmente sind die Färbungen, die im Holländer aus *Naphtholen der AS-Serie* u. Basen oder Färbesalzen erzeugt werden können. (Paper-Maker Brit. Paper Trade J. 88. Techn. Suppl. 217—20. Wld. Paper Trade Rev. 102. 1727—28. 1730. 1732. 1844. 1846. 1848—49. 14/12. 1934.)

FRIEDEMANN.

**Frederick W. Binns**, *Entfärbung von Farbstoffen*. Die Wiederverwertung von *farbigem Altpapier* verlangt dessen Entfärbung. Am wirksamsten sind dabei reduzierende Prodd., wie  $\text{SO}_2$  oder Bisulfit. Wird z. B. die wichtige chromophore Gruppe  $\text{C} \begin{matrix} \text{SO}_2\text{H} \\ \text{OH} \end{matrix}$ , die sich leicht zu CO zurückverwandelt. Mit energ. Reduktionsmitteln

entsteht  $\text{C} \begin{matrix} \text{OH} \\ \text{H} \end{matrix}$ , das meist nicht wieder oxydabel ist, aber bei Küpenfarbstoffen wieder zu CO oxydiert werden kann. *Azofarbstoffe* werden von milden Reduktionsmitteln nur vorübergehend entfärbt; starke Mittel, wie *Zn-Hydrosulfit* (*Vasite* der VIRGINIA SMELTING COMPANY) spalten sie an der N-Doppelbindung auf. Dauernd von *Vasite* entfärbt werden *Nitro-*, *Nitroso-*, *Azo-* u. *Triphenylmethanfarbstoffe*, sowie die roten *Pyrone*. Durch Luft usw. werden rooxydiert die *Azine*, *Oxazine* u. *Thiazine*, die *indigoiden Farbstoffe*, die violetten u. blauen *Pyrone* u. die *Acridine*. *Chinoline* u. *Thiazole* werden nur langsam oxydiert, die *Anthracenfarbstoffe* nur in dem Ton verändert. Die Herst. des *Vasite* geschieht durch Einleiten von  $\text{SO}_2$  in W. mit Zn-Staub entsprechend der Gleichung:  $\text{Zn} + 2 \text{SO}_2 = \text{ZnS}_2\text{O}_4$ . Der Zusatz von Aldehyden oder Ketonen stabilisiert die Lsg., gibt aber leicht gelbliche Weißen. Im Original Aufzählung einer großen Zahl von Farbstoffklassen nach Entfärbung oder Nichtentfärbung. (Paper Mill Wood Pulp News 57. Nr. 49. 3. 6. 8/12. 1934.)

FRIEDEMANN.

**W. Schmid**, *Trocknung von Papierstoff und Trockenanlagen*. Allgemeines über Zellstofftrocknung. Krit. Besprechung des Verf. nach G. KIENZLE, Oe. P. 137 585. (Suomen Paperi- ja Puutavara-lehti 1934. 1008—11. 31/12. [Orig.: dtsh.]) FRIEDE.

—, *Zigarettenpapier*. Die *Zigarettenpapiere* werden aus reinen Hanf- u. Leinenabfällen gemacht u. haben Zusätze von  $\text{CaCO}_3$ ,  $\text{MgCO}_3$ , Salpeter, Chloraten usw. (Papier-Ztg. 59. 1756. 22/12. 1934.)

FRIEDEMANN.

**Hans Wrede**, *Sicherung von Tintenschriften auf Papier gegen unzulässige Änderungen*. Wert- u. Geschäftspapiere aller Art, sowie Ausweispapiere sollten durch Zusatz un- auswaschbarer Chemikalien so „gesichert“ sein, daß bei Versuch der Entfernung der Tintenschrift kräftige chem. Farbrkk. auftreten u. bei Behandlung dieser Färbungen mit Entfärbungsmitteln wieder neue Färbungen entstehen. Sehr wesentlich ist die Art der verwendeten Tinte; es sind heute schon sehr widerstandsfähige Tinten auf dem Markt. Zu starke Leimung der Papiere ist der chem. Sicherung hinderlich u. daher zu vermeiden. Vf. hat aus 12 Chemikalien alle gebräuchlichen Tintenentfernungsmittel zusammenstellen können u. benutzt diese Mischungen zur Prüfung der gesicherten Papiere. (Wbl. Papierfabrikat. Sond.-Nr. 1934. 37—40.)

FRIEDEMANN.

**Max Lüttke**, *Über das Verhalten von Zell- und Faserstoffen in Salzlösungen*. Vf. ergänzt seine früheren Ausführungen (vgl. C. 1934. II. 3868) u. stellt nochmals das Vorhandensein von Carboxylgruppen in normal gewonnenen Zellwandmaterialien fest. Er findet, daß Kationenadsorption im neutralen u. sauren Gebiet nicht stattfindet, wohl aber im bas., weshalb eine Best. der SZ. mit Hilfe von NaOH nicht möglich ist. Säuremoll. oder Anionen werden nie adsorbiert. Die Wechselwrkg. zwischen Zell- u. Faserstoffen u. Salzsgg. ist mithin im sauren oder neutralen Gebiet keine Adsorption, sondern eine echte chem. Rk. mit einer in W., schwachen Säuren oder Salzsgg. unl. „Fasersäure“. Abschließend tritt Vf. den Ansichten von KANAMURA (C. 1934. I. 2909) über Adsorption von H-Ionen an Cellulose entgegen. Auch bei nativen Pflanzenmembranen besteht nach Vf. die Möglichkeit, daß in den Membranen



fest verankerte Säuren mit Salzen organ. oder anorgan. Natur Umsetzungen geben. (Papierfabrikant 32. Ver. Zellstoff- u. Pap.-Chemiker u. -Ing. 509—12. 528—34. 1934.)

FRIEDEMANN.

**H. Schmidt**, *Nitrierbedingungen zur Herstellung von Nitrocellulose*. (Gummi-Ztg. 48. 1087—88. 1135—36. 16/11. 1934.)

STENZEL.

**R. G. Friedländer**, *Zerkleinerung von Nitrocellulose*. Verbesserungsvorschläge für den Betrieb von Holländern an Hand von Bestst. des Zerkleinerungsgrades der Nitrocellulose. (Kriegschem. [russ.: Wojennaja Chimija] 1934. Nr. 2. 3—8.)

BERSIN.

**Fritz Ohl**, *Beitrag zur Frage der Nitralkunstseidenherstellung*. Es wird erörtert, inwiefern Ä.-A. durch A., Aceton oder Äthylacetat ersetzt werden kann. Zur Prüfung einer Nitrocellulose auf Eignung zur Kunstseideherst. spritzt man die Spinnlg. durch eine Düse mit mindestens 20 Löchern in z. B. 12%ig. wss. CaCl<sub>2</sub>-Lsg. Je länger sich das aus der Düse austretende Fasergebilde in der Fl. hält ohne zu zerteilen, wobei auch die Höhe des Aufstiegs des Fasergebildes zu berücksichtigen ist, desto besser eignet sich die Nitrocellulose zur Kunstseideherst. (Nitrocellulose 5. 119—21. Juli 1934. Berlin-Friedenau.)

SÜVERN.

**R. Focke**, *Untersuchungen über die Durchflußziffern hochviscoser Lösungen durch rechteckige Kanäle von kleinsten Querschnitten*. Eine Gesetzmäßigkeit ist nachgewiesen zwischen der Durchflußmenge einerseits u. der absol. Zähigkeit, dem Quotienten aus Überdruck u. Kanallänge sowie dem hydraul. Radius andererseits. Die gleiche Gesetzmäßigkeit hat so lange Gültigkeit, wie das Verhältnis Querschnitt : hydraul. Radius unverändert bleibt. Ändert sich dies Verhältnis, so nimmt sie bezüglich des Hauptkoeff. u. des Exponenten des hydraul. Radius der aufgestellten Gleichung für die Gesetzmäßigkeit eine andere Form an. Die Koeff. für die neue Gesetzmäßigkeit lassen sich aus Durchflußverss. mit einem einzigen Kanalquerschnitt, der dem veränderten Verhältnis von Kanalquerschnitt zu hydraul. Radius entspricht, mit Hilfe der Kennlinie der Widerstandsziffern berechnen. Für die Praxis genügt es, für eine bestimmte Kanalform u. die vorgeschriebene, gleichmäßig zu haltende Durchflußmenge die Beziehungen zwischen Überdruck u. Kanallänge durch ein Schaubild darzustellen. Dann kann jederzeit die für die Grenzwerte der Druckschwankungen erforderliche Verschiebung der Kanallänge abgelesen werden. (Kunstseide 16. 260—63. 297—303. Sept. 1934. Hannover.)

SÜVERN.

—, *Die erste Entwicklung der Verwertung der Kunstseidenabfälle in der Textilindustrie*. Die Verarbeitung der Abfälle durch Zerschneiden, die Verwendung der zerschnittenen Faser zu Effekten, das Verspinnen u. die Erzeugung eines Fasergewirrs, das dann zur Stapelfaserherst. geführt hat, ist unter Anführung der einschlägigen Patente beschrieben. (Dtsch. Färber-Ztg. 70. 561—62. 23/12. 1934.)

SÜVERN.

—, *Welche einfachen textilen Prüfungen lassen sich ohne Mikroskop und ohne besondere Apparaturen leicht ausführen?* Die Eignung der Brennprobe zur Fasererkennung u. die Unterscheidung von Baumwolle u. Flachs, der einzelnen stark glänzenden Fasern, von echter Mako u. makoartig gefärbter Baumwolle, echter Seide von Wolle, von Kammgarn von Streichgarn, Neuwolle von Kunstseide, der wichtigsten Bastfasern u. der verschiedenen Kunstseiden ist beschrieben, weiter die Beurteilung von Griff, Dichte, Gewicht, Reißfestigkeit, Scheuerfestigkeit, Fadenbeschaffenheit, Appretur, Krumpffreiheit, Echtheit der Färbung u. Wasserdichtigkeit. (Dtsch. Färber-Ztg. 70. 541—42. 551—52. 1934.)

SÜVERN.

**Gustav Durst**, *Zur Bestimmung kleiner Kupfermengen in Geweben*. Das Titricen mit Nitrosochromotropsäure ist für größere Cu-Mengen nicht zu empfehlen. Geeigneter ist die jodometr. Mikrotitration mit  $\frac{1}{1000}$ -n. Thiosulfat. Arbeitsvorschrift. (Melliands Textilber. 15. 568. 1934.)

SÜVERN.

**Carl G. Schwalbe und Gertraud Just**, *Die Bestimmung von Fett im Ätherextrakt der Nadelhölzer*. Der Ä.-Extrakt von Nadelhölzern enthält neben Harz auch Fett, das nach SCHWALBE möglicherweise an den Harzschwierigkeiten der Papierindustrie mit Schuld trägt. Eine annähernd quantitative Trennung des Fettes u. Harzes ist möglich, wenn man den Ä.-Extrakt auf gewogenen Uhrgläsern verdunsten läßt, wobei sich das Harz als klarer, äußerer Ring absetzt u. das Fett als trübe Masse im Innern sitzt. Entfernt man nach vorheriger Wägung das Fett mit einem äthergetränkten Lappen u. wiegt zurück, so erhält man als Differenz das Fettgewicht. (Wbl. Papierfabrikat. Sond.-Nr. 1934. 10—11.)

FRIEDEMANN.

**John G. Strange**, *Fortschritte in der Klassierung der Papiere*. (Paper Mill Wood Pulp News 57. Nr. 48. 6—8. 1/12. 1934.)

FRIEDEMANN.



**John B. Calkin**, *Mikroskopische Papierprüfung*. Mkr. Ausrüstung, chem. Reagenzien für die Papierprüfung, Technik der Papiermikroskopie, Unterscheidung der einzelnen Faserarten. — Im Original 12 Mikrobilder von Papierfasern. (Paper Trade J. 99. Nr. 22. 27—36. 29/11. 1934.)  
FRIEDEMANN.

**Julius Grant**, *Die Verwendung ultravioletten Lichts als empfindliche Methode zur Messung des Grades der Wasserfestigkeit von Papier*. Krit. Besprechung der üblichen Methoden zur Prüfung der W.-Durchlässigkeit von Papier. Der gewöhnliche Tintentest ist für wissenschaftliche Zwecke zu ungenau; auch die Rk. verschiedener Fl., z. B. der Lsgg. von  $\text{FeCl}_3$  u. Gerbsäure, ist mit Fehlermöglichkeiten von 10—15% behaftet. Die elektr. Leitfähigkeit bietet keinen genügenden Anhalt. Die Methode Papier auf W. schwimmen zu lassen u. die Oberseite des Papiers mit Zucker u. einem Farbindicator zu bestreuen, leidet unter der zu langsamen Durchfeuchtung u. Anfärbung des trockenen Farbstoffpulvers. Vf. schlägt vor, als Farbstoff *Rhodamin 6 G* zu benutzen u. die Rk. im ultravioletten Lichte zu betrachten; das Feuchtwerden des Farbstoffs zeigt sich sofort durch intensiv goldgelbe Fluorescenz an. (J. Soc. chem. Ind., Chem. & Ind. 53. Trans. 349—50. 2/11. 1934.)  
FRIEDEMANN.

**R. Korn** und **Ch. Boerner**, *Einige Versuche mit dem Schopperschen Torsionsprüfer zur Bestimmung der Verdrehungszahl von Kabelpapieren*. Beschreibung des Geräts, techn., mathemat. u. graph. Ableitung der Vorgänge u. Beziehungen beim Verdrehen von Kabelpapieren. (Papier-Ztg. 59. 1642—44. Wbl. Papierfabrikat. 65. 897—99. Papierfabrikant 33. Ver. Zellstoff- u. Pap.-Chemiker u. -Ing. 2—5. 6/1. 1935.)  
FRIEDE.

—, *Einheitsmethoden für die Bestimmung der  $\alpha$ -Cellulose, des Gesamttalkalilöslichen, sowie der  $\beta$ - und  $\gamma$ -Cellulose*. (Papierfabrikant 32. Ver. Zellstoff- u. Pap.-Chemiker u. -Ing. 521—23. 30/12. 1934.)  
FRIEDEMANN.

—, *Einheitsmethoden für die Bestimmung der Kupferzahl von Zellstoffen*. (Papierfabrikant 33. Ver. Zellstoff- u. Pap.-Chemiker u. -Ing. 1. 6/1. 1935.)  
FRIEDEMANN.

**Swann Research, Inc.**, übert. von: **Charles F. Booth**, Anniston, Ala., V. St. A., *Wasserabstoßende und schwerentflammare Werkstoffe*. Faserstoffgut wird mit Gemischen in der Hauptsache aus nichtkrystallisierendem chloriertem Diphenylharz mit 65% Cl (I), zweckmäßig vermischt mit chloriertem Diphenyl mit 68% Cl (II), Wachsen bzw. wachsähnlichen KW-stoffen u. Al-Seife, wie Al-Stearat (III), beladen. Unter Diphenylharz sind hierbei die höher als Diphenyl sd. Anteile, die bei der therm. Synthese von Diphenyl aus Bzl. sich bilden, zu verstehen. Die Werkstoffe werden mit diesen Präparaten in geschmolzenem oder gel. Zustande behandelt. Eine geeignete Mischung setzt sich z. B. aus 40 (Teilen) I, 40 II, 10 eines Wachses u. 10 III zusammen. (A. P. 1 975 072 vom 1/7. 1931, ausg. 2/10. 1934.)  
R. HERBST.

**Deutsche Bekleidungsindustrie G. m. b. H.**, Potsdam, *Verfahren zur Behandlung von Papiermaschinenfilzen, Filzwalzen oder Filzschläuchen* nach Patent 604 449, dad. gek., daß 1. die Neutralisation mit dampf- oder gasförmigen Stoffen, z. B.  $\text{NH}_3$ , erfolgt, die infolge ihrer eigenen Dampfspannung zur Einw. gelangen oder von einem bewegten, an sich chem. unwirksamen Gas- oder Dampfstrom, z. B. der Trockenluft oder dem Trockendampf, gefördert werden. Dieses Verf. kann auch mit einem Verf. kombiniert werden, bei dem die Filze mit w. Luft oder überhitztem W.-Dampf getrocknet werden; — 2. die Neutralisationsmittel der gebildeten Papierbahn zugeführt werden. Z. B. wird auf die noch feuchte Papierbahn vor dem ersten Trockenzyklus ein Luftstrom geleitet, der etwas Acetamid oder auch  $\text{NH}_3$  enthält. Da Acetamid u.  $\text{NH}_3$  in W. äußerst ll. sind, werden sie von der feuchten Papierbahn begierig aufgenommen. Gegebenenfalls mischt man dem Siebwasser immer so viel von dem Neutralisationsmittel, z. B.  $\text{NH}_3$ , zu, daß das vom Sieb abfließende W. neutral oder schwach alkal. ist. (D. R. PP. 605 219 Kl. 55 d vom 21/6. 1932, ausg. 7/11. 1934 u. 605 220 Kl. 55 d vom 13/12. 1932, ausg. 7/11. 1934. Zuss. zu D. R. P. 604 499; C. 1935. I. 499.)  
M. F. MÜLLER.

**Western Electric Co., Inc.**, New York, übert. von: **Alfred W. Laird**, Chicago, Ill., V. St. A., *Auslaugen von Chlorzink aus pergamentiertem oder vulkanisiertem Papierstoffmaterial* in einer Batterie von Auslaugegefäßen abfallender Konz. Das mit Frischwasser gefüllte Gefäß kommt mit dem am meisten  $\text{ZnCl}_2$ -haltigen Material in Berührung. Es wird auf eine  $\text{ZnCl}_2$ -Auslaugefl. mit D. 1,3 hingearbeitet, die auf  $\text{ZnCl}_2$  verarbeitet wird. — Zeichnung. (A. P. 1 929 927 vom 8/1. 1930, ausg. 10/10. 1933.)  
M. F. MÜLLER.



**Brown Co.**, übert. von: **Milton O. Schur**, Berlin, N. H., V. St. A., *Waschen von Nitrocellulose*. Um eine gleichmäßig nitrierte Cellulose zu erhalten, werden vollständig poröse Platten aus gepreßten Cellulosefasern, die dicht aneinander gelagert sind, in senkrechter Lage in die Nitriersäure gebracht. Nach der Nitrierung wird die Säure allmählich abgezogen, während auf die Oberfläche der M. W. gegeben wird. Die W.-Zugabe wird fortgesetzt, bis nur W. mit der nitrierten M. in Berührung ist. Die Stabilisierung geschieht durch Erhitzen, worauf das W. durch A. ersetzt wird. (A. P. 1 978 962 vom 14/5. 1930, ausg. 30/10. 1934.)

HOLZAMER.

„**Châtillon**“ **Soc. An. Italiana per le Fibre Tessili Artificiali**, Italien, *Herstellung von Kunstseide* nach dem Spinnspulenverf. Der koagulierte Faden läuft vertikal auf einem 2—3 mal so langem Weg als üblich über eine je nach dem Titer mit verschiedener Geschwindigkeit angetriebene Rolle, bevor er auf die Aufnahmespule gelangt. Die letztere dreht sich in der Regel langsamer als die Rolle, wodurch ein gleichmäßiges, spannungsloses Aufwickeln der während des ganzen Weges mit Fällmitteln beladenen Seide ermöglicht wird. (F. P. 760 898 vom 15/9. 1933, ausg. 5/3. 1934. It. Prior. 14/11. 1932.)

SALZMANN.

**Henry Dreyfus**, England, *Herstellung von Garn* aus endlosen Kunstseidefasern durch mechan. Verspinnen. Ein Bündel fortlaufender Acetatsidefäden wird nach dem Anfeuchten zwischen zwei Walzen bei etwa —5° zum Gefrieren gebracht u. zwischen weiteren Walzenpaaren in Stapel geschnitten. Die unmittelbar darnach wieder auf Raumtemp. erwärmten Fasern laufen als gelockertes Band auf eine Ringzwirnschleife, wo sie zu einem einheitlichen Faden gedreht werden. (F. P. 763 319 vom 3/11. 1933, ausg. 27/4. 1934. E. Prior. 12/11. 1932.)

SALZMANN.

**Henry Dreyfus**, England, *Textilfäden bzw. Garn* vom Aussehen mechan. gesponnener Fasern erhält man aus Stapelfaserbündeln, die durch Dehnen von endlosen Kunstseidefäden bis zur Reißgrenze erhalten worden sind u. daran anschließend wieder durch eine Behandlung mit W., Dampf, Seifenlauge, organ. Säuren, Aceton u. dgl. zum Schrumpfen gebracht worden sind. Alsdann werden die Faserbündel versponnen. (F. P. 763 193 vom 30/10. 1933, ausg. 25/4. 1934. E. Prior. 10/11. 1932. u. 8/3. 1933.)

SALZMANN.

**Camille Dreyfus**, New York, N. Y., übert. von: **William Whitehead**, Cumberland, Md., V. St. A., *Konditionieren von Textilstoffen*, insbesondere solchen, die aus organ. Cellulosederiv. bestehen, darin bestehend, daß man die Stoffe in beschränktem Maße den Dämpfen einer organ. Fl. aussetzt, die kein wesentliches Lösungsvermögen gegenüber dem Cellulosederiv. besitzt. (Can. P. 328 542 vom 21/1. 1931, ausg. 13/12. 1932.)

SALZMANN.

**Kalle & Co. Akt.-Ges.**, Wiesbaden-Biebrich, *Herstellung von breiten Cellulosehydratbahnen und -filmen* aus Viscose, wobei die durch Spinnen oder Gießen geformte Filmbahn zunächst nur unvollständig fixiert [mit  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ ] u. dann erst, während sie über eine oder mehrere drehbare, aus den Behandlungsbädern herausragende Walzen von großem Durchmesser läuft, auf denen sie von oben her mit ihrem Eigengewicht aufliegt, ein- oder beiderseitig mit Fällfl. ( $\text{H}_2\text{SO}_4$ ) fertig fixiert wird. Die betreffenden Walzen sind mit rauher bzw. perforierter Oberfläche versehen. (Oe. P. 139 098 vom 19/1. 1933, ausg. 25/10. 1934. A. Prior. 22/1. 1932.)

SALZMANN.

**British Celanese Ltd.**, London, **William Alexander Dickie**, Spondon, und **Henry Dreyfus**, London, *Herstellung von Filmen aus Cellulosederivaten*. Als Fällbad benutzt man dasselbe Lösungsm. bzw. Lösergemisch oder Gemisch von Lösungsm., wie es für die nicht höher als 15%<sub>ig</sub>. Gießlsg. Verwendung gefunden hat u. zwar zweckmäßig ein Gemisch, dessen Lösungsm., angewendet in Mengen von 5—15%, etwas höher sd. als das Nichtlösungsm., um zu erreichen, daß während des Trocknens die Gebilde noch einen Teil des Löser zurückhalten. Eine 15%<sub>ig</sub>. Celluloseacetatlsg. in Aceton wird in ein Fällbad aus 10% Diacetonalkohol u. 90% A. (oder 10%<sub>ig</sub>. wss. Dioxan) vergossen u. der Film getrocknet. (E. P. 405 676 vom 6/8. 1932, ausg. 8/3. 1934.)

SALZMANN.

**Henry Dreyfus**, London, *Herstellung von Folien und Filmen aus Celluloseestern und -äthern*, darin bestehend, daß als Fällbad verd. (15—35%<sub>ig</sub>. wss. oder alkoh. Lsgg. mehrwertiger Alkohole (auch Zucker) bzw. deren Ester (Acetate oder Benzoate) oder Äther verwendet werden. Während der Fällung können die Gebilde gestreckt werden. Restliche Lösungsm. werden notfalls mit W., Salz- oder Zuckerlsgg. ausgewaschen. — 20 (Teile) Acetylcellulose mit 3 Triacetin gel. in einem Gemisch von 65 Aceton u. 12 Äthylacetat werden auf einer Walze zu einer 0,10 mm dicken Folie ausgezogen,



die in ein Bad aus 50% wss. Glycerins taucht. Nach Verlassen des Bades wird die Folie mit einer verd. Salzlsg. u. W. ausgewaschen. (E. P. 406 985 vom 23/8. 1932, ausg. 5/4. 1934.) SALZMANN.

**Tadashi Gohda**, Banda, Hokotatemura, Koshimagun, Okayamaken, Japan, *Film aus Meerespflanzen*. Man löst reife braune Algen in alkal. Lsgg., filtriert, fügt Säure bis zur Neutralisation des Alkalis hinzu, trocknet ein u. löst das trockene Prod. in wss. NH<sub>3</sub> auf. Die entstandene Gallerte wird mit Essigsäureanhydrid, Eisessig, ZnCl<sub>2</sub> u. Furfurol bis zur Acetylierung behandelt. Dieses nun in Aceton l. Prod. wird in W. gewaschen, gegebenenfalls in KMnO<sub>4</sub> u. Oxalsäure gebleicht, getrocknet u. dann in einer Mischung aus Ketonen, A., Ä. u. Bzl. gel. u. einige Tage gereift. Darauf kann die Lsg. zu Filmen vergossen werden, die wasserfest u. schwer verbrennlich sind. (E. P. 416 826 vom 22/1. 1934, ausg. 18/10. 1934.) FUCHS.

**I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges.**, Deutschland, *Herstellung von Trägern für photographische Schichten aus Cellulosederivv.*, gek. durch die Verwendung von Deriv. oder Umwandlungsprodd. von aus pflanzlichen Fetten (Cocos- oder Palmkernöl) gewonnenen *Fettsäuregemischen*, die geruchlos sind u. Fettsäuren mit 8—14 C-Atomen enthalten als *Weichmachungsmittel*. In Betracht kommen vornehmlich Ester einbas. (Amyl-) Alkohole, das Alkoholgemisch, das durch Red. des Fettsäuregemisches erhalten wird, dessen Ester u. Äther u. die Halogenide von KW-stoffen, die durch Umsetzen von bei der Oxydation von Paraffin gewonnenen Fettalkoholen mit Halogen erhalten werden. (F. P. 769 485 vom 1/3. 1934, ausg. 27/8. 1934. D. Prior. 4/3. 1933.) SALZMANN.

## XIX. Brennstoffe. Erdöl. Mineralöle.

**H. O. Rogers und F. G. Tryon**, *Kohle*. (Vgl. hierzu YOUNG, MANN u. TRYON und BERQUIST, BENNETT u. TRYON, C. 1934. II. 3571.) Neuer Bericht. (U. S. Dep. Interior. Bur. Mines. Minerals Yearbook 1934. 555—86.) PANGRITZ.

**P. Nicholls**, *Unterschubverbrennung, Wirkung von Vorwärmung und Verteilung der Asche im Brennstoffbett*. Es wird unterschieden zwischen „overfeed“- (Brennstoffzugabe von oben) u. „underfeed“-Feuerungen (Brennstoffzufuhr von unten, Schubfeuerung, insbesondere alle Stokerfeuerungen). I. Die Vorwärmung der Verbrennungsluft bei „overfeed“-Feuerung führt zu schnellerem O<sub>2</sub>-Verbrauch u. höheren CO-Werten im Abgas; es wird pro Einheit zugeführter Luft mehr Brennstoff vergast. Der vermehrte Wärmeinhalte der Verbrennungsluft wird etwa zur Hälfte für die Red. von CO<sub>2</sub> zu CO u. zur Erhöhung der Abgastemp. verbraucht. II. Die Verss. an „underfeed“-Feuerungen wurden in einem Vers.-Ofen mit verschiedenen Koksarten u. Kohlen mit verschiedenem Backvermögen durchgeführt. Untersucht wurden die Beziehungen von Zündgeschwindigkeit u. Verbrennungsgeschwindigkeit zur Geschwindigkeit u. Vorwärmung der Verbrennungsluft. Die verschiedenen Kohlen u. Koks erhielten sich gleichartig, nur war bei backenden Kohlen bei geringer Luftgeschwindigkeit keine gleichförmige Verbrennung zu erzielen. Bei geringen Luftgeschwindigkeiten erfolgt die Zündung schneller als die Verbrennung. Wenn „Gleichgewicht“ herrscht (Zündgeschwindigkeit = Verbrennungsgeschwindigkeit) bleibt die Stärke der verbrennenden Schicht gleich stark, doch ist sie von der Luftgeschwindigkeit abhängig. Die Zündgeschwindigkeit nimmt mit der Luftgeschwindigkeit zu, erreicht aber ein Maximum. Bei weiterer Steigerung der Luftzufuhr fällt sie bei Hochtemperaturkoksen u. Anthraciten stark, bei anderen Kohlen langsam ab. Ein Maximum der Verbrennungsgeschwindigkeit wurde nicht beobachtet. Die Zündgeschwindigkeit nimmt mit wachsender Korngröße stark ab, steigt aber bei Vorwärmung der Luft von 30 auf 150° aufs doppelte. Weiter werden die Verteilung der Asche im Brennstoffbett einschließlich einer im Anhang gegebenen mathemat. Behandlung u. die Anwendung der Erkenntnisse aus obigen Verss. auf techn. Stokerfeuerungen behandelt. (U. S. Dep. Interior. Bur. Mines. Bull. 378. 76 Seiten. 1934. U. S. Bureau of Mines Pittsburgh Experiment Station.) J. SCHEMIDT.

**G. E. Foxwell**, *Betriebsvergleich von Verkokungsanlagen*. Hinweis auf die Schwierigkeit einwandfreien Vergleichs infolge der Verschiedenartigkeit der Kohlen, des Unterfeuerungsverbrauchs, des Einflusses des Feuchtigkeitsgeh. u. der fühlbaren Wärme. (Gas J. 208 (86). 750—51. 1934.) SCHUSTER.

**W. H. Young und H. L. Bennit**, *Koks und Nebenprodukte*. (Vgl. TRYON u.



BENNETT, C. 1934. II. 3338.) Neuer Bericht. (U. S. Dep. Interior. Bur. Mines. Minerals Yearbook 1934. 587—626.)

PANGRITZ.

B. K. Klimow, W. A. Lanin und S. T. Tichonowa, *Die Methanbildung bei der Wassergasgewinnung aus Torfkoks*. Vff. untersuchen die Ursache der Bldg. beträchtlicher CH<sub>4</sub>-Mengen (1,45—3,10%) bei der Vergasung von Torfkoks. Es wird festgestellt, daß der CH<sub>4</sub>-Geh. nicht vom Geh. des Koks an flüchtigen Substanzen herrührt, auch nicht durch Synthese aus den Elementen entsteht, sondern durch Red. von CO gebildet wird. (J. chem. Ind. [russ.: Shurnal chimitscheskoj Promyschlennosti] 10 (1934). Nr. 7. 50—52. Juli.)

BAYER.

B. L. Lorman, *Zur Frage der Entschwefelung des Koks*. Krit. Übersicht der vorgeschlagenen Methoden. (Koks u. Chem. [russ.: Koks i Chimija] 4. Nr. 1. 68—73. 1934.)

SCHÖNFELD.

József Varga, *Druckhydrierung einiger Teer- und Ölprodukte*. Vf. untersuchte die katalyt. Hydrierung (Katalysator: Molybdänsäure) verschiedener Roh- u. Nebenprodd. der ungar. Kohlenverarbeitungs- u. Mineralölindustrie: Tataer Eozenkohle, Prodd. aus derselben Kohle teils durch Hydrierung (Mittelöl), teils durch Dest. im GEISSENSCHEN Ofen (Gasolin, Mittelöl, Teer) gewonnen, paraffinreichen Grosny-Masut, Steinkohlenteeröl der Leuchtgasfabrikation, Teer u. Teeröl vom Braunkohlengenerator. — Es wurde bewiesen, daß als erste die dunkelfärbenden Bestandteile (Kresole u. Kresolabkömmlinge) hydriert werden, wodurch der dunkle Teer allmählich heller wird; nachdem schon alle Phenole in KW-stoffe umgewandelt sind, wurde noch ein großer Teil des festen Paraffins nicht verflüssigt. Mit dem geringsten H<sub>2</sub>-Verbrauch war das an ungesätt. u. S-Verbb. reiche Gasbenzin hydrierbar, während der größte H<sub>2</sub>-Verbrauch sich bei der direkten Hydrierung von Kohle zeigte; bei letzterer entstand auch das minderwertigste Rohprod. Die bis 180° sd. Bzn.-Fraktion der Hydrierungsprodd. enthielt in jedem Falle weniger als 0,03% S, obwohl in manchen Rohstoffen der Schwefelgeh. über 4% war. Weitere Analysenangaben im Original. (Math. nat. Anz. ung. Akad. Wiss. 50. 386—406. 1934. Budapest, Techn. Hochsch. [Orig.: ung.; Ausz.: dtsh.])

SAILER.

József Varga, *Die Hochdruckhydrierung des Naphthalins*. Es wurden die katalyt. Wrkgg. des Eisenjodids u. der Mo- u. W-Verbb. (Oxyde u. Sulfide) untersucht. Eisenjodid fördert die Hydrierung des Naphthalins weit mehr, als die Chloride des Al, Fe u. der Erdalkalimetalle u. widersteht bei 475° dem aus techn. Naphthalin entbundenen H<sub>2</sub>S recht gut. Eine aktivitätsvermindernde Wrk. des H<sub>2</sub>S kommt wohl erst bei solchen Temp. u. Konz. in Frage, bei welchen das Eisenjodid in Schwefeleisen umgewandelt werden könnte. — In bezug auf die die Naphthalinhydrierung fördernde Fähigkeit besteht ein großer Unterschied zwischen den Oxyden u. Sulfiden des Mo u. W zugunsten der Oxyde; unter den 4, als Katalysatoren angewandten Verbb. wurde die Hydrierung am wirksamsten von Molybdänsäure u. am geringsten durch Wolframsulfid gefördert (bei 520° wurde durch erstere nahezu dreimal soviel Naphthalin umgewandelt, wie durch letztere). — Die plötzliche Temp.-Abnahme von 45—60° während der Hydrierung im Temp.-Bereich von 430—510° hängt nicht nur von den krit. Daten der Verbb. ab, sondern ist auch das Ergebnis anderer Umwandlungen. Auf die Temp.-Abnahme folgt eine rasche Temp.-Zunahme infolge wärmeentwickelnder Rkk. (Bldg. von Bzl., Bzl.-Homologen, CH<sub>4</sub>, usw.); je rascher die Katalysatoren wirken, desto näher liegen die Gipfelpunkte der Temp.-Kurven beieinander. — Sämtliche fl. Rk.-Prodd., die sowohl mit Eisenjodid, wie auch mit Mo- u. W-Säure gewonnen wurden, waren in konz. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> l., enthielten also kein oder nur sehr wenig Dekalhydronaphthalin. (Math. nat. Anz. ung. Akad. Wiss. 50. 408—26. 1934. Budapest, Techn. Hochsch. [Orig.: ung.; Ausz.: dtsh.])

SAILER.

I. I. Jeru, *Destruktive Hydrierung des Naphthalins*. I. Mitt. Unter einem Anfangs-H<sub>2</sub>-Druck von 100 at u. oberhalb 500° gelingt es, unter Anwendung von 2% MoS<sub>2</sub> u. 2,5—3% S oder WO<sub>3</sub> + S, Naphthalin in fl. KW-stoffe mit einer Ausbeute von 70 bis 75% umzuwandeln. Je nach der Hydrierungstemp. kann die Ausbeute an bis 100° oder zwischen 100—180° sd. Fraktionen gesteigert werden; beide Fraktionen bestehen in der Hauptsache aus monosubstituierten niederen Bzl.-KW-stoffen. Leichter verläuft die destruktive Hydrierung von Tetralin. (Chem. J. Ser. B. J. angew. Chem. [russ.: Chimitscheski Shurnal. Sser. B. Shurnal prikladnoi Chimii] 7. 145—58. 1934. Charkow, Kohlechem. Inst.)

SCHÖNFELD.

E. I. Prokopetz, *Zur Frage über den Mechanismus der Hydrierung des Naphthalins bei hohen Temperaturen und Drucken*. (Vgl. C. 1934. I. 1590 u. vorst. Ref.)



Die Unters. der Rk.-Prodd. der Naphthalinhydrierung ergab Resultate, die im wesentlichen denjenigen von HALL (Fuel Sci. Pract. 12 [1933]. 76) entsprechen. Das Naphthalin vermag sich bei hohen Temp. (bis 400°) u. hohem H<sub>2</sub>-Druck (200 at) in Ggw. von MoS<sub>3</sub> über *Tetralin* zu *Dekalin* zu hydrieren. Besonders leicht geht diese Rk. unterhalb der optimalen Temp. der Hydrierung zu Tetralin u. größerer Katalysatormenge vor sich. Das bei Temp. von ca. 350° gebildete Dekalin stellt die *trans*-Form dar, während das durch Ni-Hydrierung bei ca. 175° hergestellte Dekalin in der Hauptsache aus dem *cis*-Isomeren besteht. Unter den Bedingungen der Hydrierung bei 360 bis 370° gelingt es übrigens, Dekalin in das *trans*-Isomere umzuwandeln; die Isomerisation ist vollständig in Ggw. von MoS<sub>3</sub>, ohne Katalysator findet keine Isomerisation statt. Oberhalb 400° beginnt bereits die Spaltung des Dekalins. Bei 450° wandelt sich bereits die Hälfte des Dekalins in unter 165° sd. Prodd., während Tetralin bei dieser Temp. nur zu 25% gespalten wird. Dekalin ist also weniger thermostabil als Tetralin. Bei der Hydrierung von Naphthalin zu Dekalin spielen sich offenbar dieselben Vorgänge ab u. in derselben Folge wie bei der Bldg. von Tetralin aus Naphthalin unter den Bedingungen der destruktiven Hydrierung. Ein Unterschied besteht nur in den Temp.-Grenzen der Spaltung der beiden hydrierten KW-stoffe. (Chem. J. Ser. B. J. angew. Chem. [russ.: Chimitscheski Shurnal. Sser. B. Shurnal prikladnoi Chimii] 7. 159—69. 1934. Charkow, Kohlechem. Inst.) SCHÖNFELD.

W. P. Zybasow und W. P. Jefremow, *Thermische Zersetzung von kaschpirischen Schiefen unter Wasserstoffdruck*. (Vgl. C. 1934. I. 2657.) Infolge des geringen H-Geh. in der organ. M. des Schiefers u. des hohen Geh. an S-Verbb. ist die Teerausbeute niedrig. Bei hydrierender Zers. wird der Übergang der organ. M. in Teer u. Bitumen begünstigt. Die H<sub>2</sub>-Anlagerung hat selbst bei niederen Temp. (320°, 360°) eine Zerstörung der S-Verbb. u. Abscheidung von H<sub>2</sub>S zur Folge. Bei der Dest. des Hydrierungsprod. entstehen stets größere Verluste infolge Koks- u. Gasbldg. Höchste Bitumenausbeute erhält man bei 3-std. Hydrierung unter höchstem Druck bei 360°; beste Teerausbeuten bei 420° u. höchstem H<sub>2</sub>-Druck. Die therm. Zers. gestattet die Gewinnung von bis zu 20% Teer mit 1,54% S-Geh. Bei gewöhnlicher Schieferdest. in der FISCHER-Retorte erzielt man nur 10—11% Teer mit 6,5% S. Die Ausbeute an Bitumen beträgt 27% oder 95,63% der organ. Schiefersubstanz; unter gewöhnlichen Bedingungen nur 11,54%. (Brennschiefer [russ.: Gorjutschie Slanzy] 4. Nr. 2. 56—60. 1934.) SCHÖNF.

J. J. Chissin und W. F. Wassiltschikowa, *Der Stickstoff in den flüssigen Produkten der Halbverkokung von kaschpirischen Schiefen*. Mit steigender Temp. der Halbverkokung nimmt der N-Geh. des Koks ab, derjenige von Teer u. Teerwasser zu. Der N-Geh. der Teerölfractionen nimmt zu mit dem Kp. Die N-Verbb. sind meist nichtbas. Natur. Bei therm. Behandlung des Teers unterliegt ein Teil der N-Verbb. der Polymerisation unter Bldg. eines pechartigen Rückstandes, während ein anderer Teil zers. wird. (Brennschiefer [russ.: Gorjutschie Slanzy] 4. Nr. 2. 52—55. 1934.) SCHÖNFELD.

G. R. Hopkins, *Erdöl und Erdölprodukte*. (Vgl. hierzu C. 1934. II. 3339.) Neuer Bericht. (U. S. Dep. Interior. Bur. Mines. Minerals Yearbook 1934. 653—90.) PANG.

H. P. Rue und H. M. Smith, *Chemie und Refinement des Erdöls*. Übersicht über die neueste Literatur (1933/34) der Erdölchemie (Rohöl, Naturgas, Gasolin, Schmieröle usw.). (U. S. Dep. Interior. Bur. Mines. Minerals Yearbook 1934. 691—706.) PANG.

N. W. Tagejewa, *Zur Frage der Entstehung der Erdölwässer*. Unters. einiger Erdölwässer u. Erklärung ihres Ursprunges auf Grund ihrer geochem. Eigg. (Petrol.-Ind. [russ.: Neftjanoe Chosjaistwo] 26. Nr. 7. 63—65. Juli 1934.) SCHÖNFELD.

W. A. Ssuln und A. A. Warow, *Zur Frage der Untersuchung der Wässer der Erdöllagerstätten*. Diskussion der Anschauungen von TAGEJEWA (vorst. Ref.). (Petrol.-Ind. [russ.: Neftjanoe Chosjaistwo] 26. Nr. 7. 65—66. Juli 1934.) SCHÖNFELD.

S. von Bubnoff, *Zur Erdölhoffigkeit Nordostdeutschlands*. Bei einem Vergleich der Erdölhoffigkeit von Nordost- u. Nordwestdeutschland kommt Vf. an Hand geolog. Tatsachen zu dem Ergebnis, daß die Verhältnisse in Ostdeutschland ungünstiger liegen, u. daß nur kleine Gebiete ernsthaft in Frage kommen. (Kali, verwandte Salze, Erdöl 28. 305—08. 15/12. 1934.) K. O. MÜLLER.

W. L. Nelson, *Grundbegriffe der angewandten Erdölverarbeitung*. XI. (X. vgl. C. 1934. II. 4045.) Berechnungen für die Octanzahl, das spezif. Gewicht, Dampfdruck u. Siedeverh. von Gemischen aus Dest.-Naturgas- u. Spaltbenzin sowie Viscositätsberechnungen für Schmierölgemische werden an Hand prakt. Beispiele durchgeführt. (Petrol. Engr. 5. Nr. 13. 37—42. Sept. 1934.) K. O. MÜLLER.



**W. L. Nelson**, *Grundbegriffe der angewandten Erdölverarbeitung*. XII. (XI. vgl. vorst. Ref.) Die kontinuierlichen u. diskontinuierlichen Raffinationsmethoden mit  $H_2SO_4$  u. Plumbit, unter Berücksichtigung des Einflusses der Zeit, Temp. für alle Erdölfraktionen werden an Hand schemat. Betriebszeichnungen u. Literaturangaben besprochen. (Petrol. Engr. 6. Nr. 1. 43—47. Okt. 1934.) K. O. MÜLLER.

**Carleton Ellis**, *Überblick über die chemische Industrie auf Erdölgrundlage*. (Vgl. C. 1934. II. 2632.) Kurzer Überblick über die Möglichkeit der Gewinnung von Alkoholen, Aceton u. anderen Ketonen, Äthylendichlorid, Polymerisations- u. Kondensationsprodd., Harzen, Lösungsmm., Anstrich- u. Schädlingsbekämpfungsmitteln, Desodorierungsmitteln, Sulfonsäuren usw. unter Verwendung von Erdöl u. seinen Zwischenprodd., wie Spaltgase usw. (Refiner natur. Gasoline Manufacturer 13. 337—39. Sept. 1934.) K. O. MÜLLER.

**Gustav Egloff und Edwin F. Nelson**, *Drei verschiedene Ausgangsöle wurden in einer Dubbs-Spaltanlage in ununterbrochenem Betrieb gehalten*. Vff. beschreiben an Hand von Abbildungen u. schemat. Betriebszeichnungen die Arbeitsweise der neuen bei der QUAKER STATE REFINING CORP. in Farmer's Valley Pa. errichteten Dubbs-Spaltanlage, die ein großes Anpassungsvermögen für die verschiedenen Ausgangsöle besitzt. (Nat. Petrol. News 26. Nr. 52. 22—25. 26/12. 1934.) K. O. MÜLLER.

—, *Eine mit dem Zwei-Lösungsmittelverfahren arbeitende Anlage*. Die erste der 4 geplanten Raffinationsanlagen, die mit dem Zwei-Lösungsm.-Verf. arbeiten, ist von der SOCONY VACUUM OIL CO. in Paulsboro in Betrieb gesetzt worden. Die Arbeitsweise wird an Hand einer schemat. Skizze u. von Abbildungen beschrieben. Das erhaltene Schmieröl zeichnet sich durch eine flache Viskositätskurve, geringen C-Rückstand u. große Alterungsbeständigkeit aus. Die Zerlegung in paraffin. u. naphthen. Bestandteile erfolgt in 9 Mischern, wobei unter Verwendung von Propan die paraffin. Öle herausgel. u. mit Hilfe eines zweiten nicht genannten Lösungsm. die naphthen. Bestandteile isoliert werden. Aus den Trennstücken werden die selektiven Lösungsmm. wieder gewonnen. Die befreiten Öle erhalten nur noch eine Bleicherdebehandlung u. die paraffinbas. Öle werden mittels Sharpleszentrifugen entparaffiniert. Tabellar. sind die physikal. u. chem. Konstanten einer Reihe raffinierter Öle wiedergegeben. (Refiner natur. Gasoline Manufacturer 13. 369—74. Okt. 1934.) K. O. MÜLLER.

**I. G. Antypka und G. O. Mamtschitz**, *Normierung des Verbrauches an Reagenzien bei der Raffination der Benzolkohlenwasserstoffe*. (Koks u. Chem. [russ.: Koks i Chimija] 3. Nr. 8. 57—60.) SCHÖNFELD.

—, *Auswechseln des Waschöls sichert höhere Ausbeuten*. Bei der WESTOAK GASOLINE CO. wurde bei der Gewinnung von Bzn. aus Naturgas gefunden, daß bei Verwendung eines schwereren u. dementsprechend höher sd. Waschöles (chem. u. physikal. Konstanten im Original) die Ausbeute an Bzn. wesentlich gesteigert werden konnte. Das neue Waschöl wies ebenfalls eine längere Lebensdauer auf. (Refiner natur. Gasoline Manufacturer 13. 350—52. Sept. 1934.) K. O. MÜLLER.

**John C. Albright**, *Leistungsfähigkeit der Fraktionierung in der Benzingewinnungsanlage*. An Hand von Abbildungen wird die Anlage der GENERAL PETROLEUM CORP. OF CALIFORNIA beschrieben, in der aus den Naturgasen des Santa Fe Ölfeldes durch Tiefkühlung u. Absorption Bzn. u. Reinbutan gewonnen wird. In einer besonders hohen Fraktionierkolonne wird das beladene Waschöl von dem absorbierten Bzn. u. Butan befreit. (Nat. Petrol. News 26. Nr. 41. 32—34. 10/10. 1934.) K. O. MÜ.

—, *Benzingewinnungsanlage mit Entbutanisierung*. Beschreibung der Arbeitsweise der TEXMAN REFINING CO. in Wichita Falls (Tex.) bei der Spaltbenzine bei der Redest. entbutanisiert werden. (Refiner natur. Gasoline Manufacturer 13. 386—89. Okt. 1934.) K. O. MÜLLER.

**J. C. Albright**, *Verflüssigte Gase, Ausführung einer Benzingewinnungsanlage*. Beschreibung an Hand von Abbildungen der Anlage der O. C. FIELD GASOLINE CORP., in der die bei der Niederbringung von 60 Erdölbohrungen unterhalb des Ozeans in der Huntington Bucht erbohrten Gase aufgearbeitet werden. (Refiner natur. Gasoline Manufacturer 13. 441—47. Dez. 1934.) K. O. MÜLLER.

**E. Vellinger und G. Radulesco**, *Physiko-chemische Untersuchungen über die Oxydation von Spaltbenzinen*. In Fortführung ihrer Verss. (vgl. C. 1933. II. 1952) verwenden Vff. das Licht als Oxydationskatalysator bei der künstlichen Alterung von Spaltbenzinen. Eine sehr einfache Ausführung der Photolyse, die nach Ansicht der Vff. die Alterung in der Bombe ersetzen kann, wird beschrieben (s. Original). Aus den Verss. schließen Vff., daß sowohl  $O_2$  zur Harzbdg. während der Photolyse als auch



in der Dunkelheit notwendig ist. Die Geschwindigkeit der O<sub>2</sub>-Absorption kann als Kriterium der Alterung von Spaltbenzinen angesehen werden. Die Menge des absorbierten O<sub>2</sub> gestattet keine genaue Voraussage der Menge des gebildeten Harzes. Für das gleiche Vol. absorbierten O<sub>2</sub> ist die Harzmenge um so größer, je höher das Mol.-Gew. der alterungsfähigen Bestandteile des Spaltbenzins ist. Die Photolyse gestattet in einfacher Weise die Wrkg. der die Harzbdg. verhindernden Mittel zu prüfen, vorausgesetzt, daß diese Mittel nicht die Rolle eines internen Filters spielen, indem sie die akt. Strahlen absorbieren. Die Monoäthylen-KW-stoffe nehmen an der Harzbdg. teil. Unter diesen Umständen ist die Best. des vorgebildeten Harzes prakt. unmöglich, da ja sonst die Gesamtmenge der ungesätt. KW-stoffe in Harz übergeführt werden müßte. Demgegenüber ist es aber nach Ansicht der Vff. wichtig, die Geschwindigkeit der Harzbdg. nach der Induktionsperiode zu kennen. Diese Geschwindigkeit ist um so größer, je höher das Verhältnis der ungesätt. KW-stoffe ist. Um diese KW-stoffe wegen ihrer Antiklopfwrkg. zu erhalten, muß man sie nach Ansicht der Vff. durch die Harzbdg. verhindernde Mittel schützen. Die Photolyse stellt ein sehr einfaches Mittel dar, um über die Alterungsfähigkeit von Spaltbenzinen Aufschluß zu bekommen, da die Verss. zeigten, daß für die gleiche Menge absorbierten O<sub>2</sub> die Menge des gebildeten Harzes in der Dunkelheit dieselbe ist, wie unter dem Einfluß der Bestrahlung. Vff. schlagen vor, die Intensität der Bestrahlung zu normalisieren, damit in verschiedenen Laboratorien Vergleichswerte erhalten werden können. (Ann. Office nat. Combustibles liquides 9. 901—24. Sept./Okt. 1934.)

K. O. MÜLLER.

**K. Traenckner**, *Die neueste Entwicklung in der Verwendung gasförmiger Treibstoffe beim Fahrzeugbetrieb*. Techn. Einrichtungen der mit Treibgas betriebenen Kraftfahrzeuge usw. Während die bei der Kohlenhydrierung u. Erdölcrackung gewonnenen Butane u. Propane sich am günstigsten verhalten, ist die Verwendung von verdichtetem Methan, Koksofengas u. Stadtgas auf mittlere u. schwere Lastkraftwagen mit begrenztem täglichem Fahrbereich beschränkt. (Glückauf 70. 1194—1202. 1934. Essen.) SCHUSTER.

**Freitag**, *Treibgas statt Treibstoff zum Automobilantrieb. Die Gasanstalt als Tankstelle*. Techn. Quellen für Treibgase. Anwendungsmöglichkeiten. (Wärme 57. 855—56. 1934. Leipzig.)

SCHUSTER.

**E. Gevers-Orban**, *Beitrag zur Untersuchung des Reduktionsvermögens von Kohlen für leichte Generatoren (Kraftwagengeneratoren)*. Kohlen für den Generatorbetrieb u. besonders für Kraftwagengeneratoren müssen hart sein, dürfen nicht stauben, im Feuer weder schmelzen noch backen, keinen Teer entwickeln, müssen ein an CO, H<sub>2</sub> u. CH<sub>4</sub> reiches Gas liefern u. eine niedrige Entzündungstemp. haben. Von diesen Gesichtspunkten aus werden die einzelnen, bisher verwendeten Generatorenkohlen (Holzkohle, Grudekoks, Halbkoks aus Fettkohlen, Aktivkohle) untersucht. Eine Anthrazitkohle aus den Gruben von Monteguée-Liége, die 10% flüchtige Anteile u. eine Korngröße von 5—10 mm besaß, zeichnete sich durch besonders gutes Red.-Vermögen aus, u. diese u. andere Anthrazitkohlen lagen daher auch allen weiteren Unterss. zugrunde. Es wurde von den Kohlen geprüft: die Red.-Temp., d. h. die beste Rk.-Temp., die Kontaktzeit zwischen Gas u. Kohle im Generator, der Druck in der Red.-Zone, die Korngröße der Kohle (Abhängigkeit der Oberfläche von dem Kontakt zwischen Gas u. Kohle, die Porosität der Kohle, das Adsorptionsvermögen, d. h. Ultraporosität, die Anwesenheit flüchtiger Anteile, die Molekularkonst. (Graphit oder amorphe Kohle), der % Geh. an Asche, die die Rk. abschwächt, die Rk.-Dauer, die im allgemeinen nachläßt, u. der Einfluß von Alkali (Soda) auf die Rk.-Fähigkeit der Kohle. In einem besonderen Verkoksungs-Ofen wurden die verschiedensten Proben hergestellt (Abb. u. andersweise im Original). Das Red.-Vermögen der einzelnen Proben zu bestimmen, wurden 20—25 g Kohle mit einer Korngröße von 0,3—0,9 mm in ein 20 mm weites Quarzrohr gefüllt, das mit Hilfe eines elektr. Ofens auf 1000° gehalten wurde. Durch die Koksschicht wurde während 4 oder 7 Stdn. 27 ccm CO<sub>2</sub> pro Min. geleitet, was einer Kontaktzeit von 2,7 Sek. entspricht. Aus der Differenz der eingeleiteten CO<sub>2</sub> u. der wieder erhaltenen CO<sub>2</sub> kann dann das Red.-Vermögen mit Hilfe einer Gleichung (Ableitung im Original) berechnet werden. Aus den Verss. geht hervor, daß für alle untersuchten Kohlen ein Anstieg des Red.-Vermögens in der Reihenfolge erfolgt: natürlicher Koks, aktivierter Koks, alkalisierter Koks, alkalisierter aktivierter Koks. Von Fettkohlen wirken die Halbkokse (575°) viel stärker reduzierend als die bei 850° gewonnenen gewöhnlichen Kokse, bei Magerkohlen hingegen besitzen die Halbkokse kein größeres Red.-Vermögen als die gewöhnlichen Kokse. Der H<sub>2</sub> der flüchtigen Anteile (besonders im Anthrazit) wirkt stark fördernd auf das Red.-Vermögen. Besonders asche- u. S-arme Kohlen können durch



angepaßte Verkokung zu brauchbaren Generatorenkohlen umgewandelt werden. Ein gutes Red.-Vermögen der Kohle setzt die Arbeitstemp. im Generator um 100° herab. (Rev. univ. Mines, Métallurgie, Trav. publ. [8] 10 (77). 313—20. 347—52. 376—86. 15/7. 1934.)

K. O. MÜLLER.

—, *Suspensionen von Kohle und Teer in Öl; Untersuchungen des Fuel Research Station*. Stabile kohlenhaltige Heizöle werden erhalten, wenn das Öl in ein verd. Gel, durch Dispergierung geringer Mengen Na-Stearat, übergeführt wird. Demgegenüber wurde von der CUNARD STEAMSHIP Co. gefunden (vgl. E. P. 396 432; C. 1933. II. 2927), daß gespaltene Heizöle, ohne Zusatz eines Stabilisators, feingemahlene Kohle in der Schwebe halten, ohne daß die Kohle sich absetzt. Es wurde nun die Struktur von gespaltenen Heizölen mit der von verd. Gelen verglichen, doch konnten keine Beziehungen zwischen der Stabilität der Gemische u. den bekannten Eigg. der Öle gefunden werden. (Petrol. Times 32. 702. 29/12. 1934.)

K. O. MÜLLER.

**N. Calantar**, *Edeleanusierte Transformatoröle aus den russischen Schweröldestillaten*. Vf. beschreibt die Arbeitsweise, nach der aus russ. Schweröldestillaten durch SO<sub>2</sub>-Behandlung Transformatoröle hergestellt werden können, die den derzeitigen Anforderungen entsprechen. Das Spindelöldestillat aus dem leichten Balachanyrohöl bedarf keiner Edleauraffination. Es liefert schon bei gewöhnlicher H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>-Laugebehandlung hochwertige Isolieröle. Gleiche Resultate werden mit leichterem Bibi-Eybat-Öl erhalten. Alterungsverss. nach der deutschen Verteerungsmethode, nach dem B. B. C.-Verf., A. E. J.-Verf. u. nach BAADER sind angegeben. (Erdöl u. Teer 10. 447—50. 15/12. 1934.)

K. O. MÜLLER.

**W. K. Lewis und Lombard Squires**, *Der Mechanismus der Viscosität von Ölen, bezogen auf den Struktur Aufbau von Flüssigkeiten*. Auf Grund der neuen physikal. Erkenntnisse über den molekularen Strukturaufbau, die das Vorhandensein von starken Anziehungskräften in der unmittelbaren Nachbarschaft der Molekularoberfläche annehmen, geben Vf. eine Erklärung über den Einfluß des Mol.-Gew. u. der Mol.-Struktur auf die Verdampfbarkeit, den Kp., das spezif. Gewicht u. die Viscosität. Auf diese Erkenntnisse führen Vf. auch das verschiedene Verh. der Viscositäten zwischen Fll. u. Gasen, besonders hinsichtlich des Einflusses von Temp. u. Druck zurück. Der Temp.-Koeff. der Viscosität von reinen Fll. ist vorerst durch die Viscosität selbst bestimmt. Neuerliche Erkenntnisse über die Eigg. von nichthomogenen Fll., die aus Gemischen von großen, kettenförmigen Molekülen bestehen, machen es nach Ansicht der Vf. möglich, Fll. mit ungewöhnlich niedrigem Viscositäts-Temp.-Koeff., bezogen auf ihre Viscosität, herzustellen. Solche Gemische werden nach Ansicht der Vf. auf dem Gebiet der Schmierung mit KW-stoffölen in der Zukunft eine große Rolle spielen. (Oil Gas J. 33. Nr. 26. 92—96. 15/11. 1934.)

K. O. MÜLLER.

**W. K. Lewis und Lombard Squires**, *Flüssigkeitsstruktur und Viscositätsmechanismus*. Inhaltlich ident. mit der vorst. ref. Arbeit. (Refiner natur. Gasoline Manufacturer 13. 448—54. Dez. 1934.)

K. O. MÜLLER.

—, *Gewinnung von Schmieröl aus Osageröhöl*. An Hand von Abbildungen wird die Arbeitsweise der BARNSDALL CO., Oklahoma, beschrieben, die aus dem paraffinbas. Osage-Röhöl hochwertige Schmieröle herstellt. (Refiner natur. Gasoline Manufacturer 13. 395—99. Okt. 1934.)

K. O. MÜLLER.

**G. Roberti**, *Verfahren der Regeneration von Schmierölen*. Krit. Überblick über die Regenerationsverf. mit alkal. Fll., mit H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, mit AlCl<sub>3</sub> u. mit ZnCl<sub>2</sub> u. die für die Wahl des Verf. maßgebenden wirtschaftlichen Gesichtspunkte. (Ric. sci. Progresso tecn. Econ. naz. 2 (5). 273—79. 31/10. 1934.)

R. K. MÜLLER.

**A. van der Werth**, *Bitumendispersionen, mit besonderer Berücksichtigung der im Straßenbau verwendeten, in der neueren deutschen Patentliteratur*. Überblick über den Stand der Technik unter besonderer Berücksichtigung der Herst. der Dispersionen, Stabilisierung u. besondere Anwendungsverf. im Straßenbau. (Asphalt u. Teer. Straßenbautechn. 34. 1016—19. 1037—39. 19/12. 1934. Berlin.)

CONSOLATI.

**Felix Weckwerth**, *Die Verwendung bituminöser Stoffe zur Rohrisolation nach den neuesten Verfahren*. Es werden Mittel u. Wege gezeigt, die unter sparsamster Verwendung hochwertig verarbeiteter Bitumina geeigneten Schutz den Verbindungsstellen wie Schweißmuffe, Bleimuffe, Schraubmuffe oder Flansch bieten. (Asphalt u. Teer. Straßenbautechn. 34. 1011—14. 1033—37. 1053—55. 26/12. 1934.)

CONSOLATI.

**Th. Temme**, *Bitumen in Verbindung mit Zement*. Auswertung der Berichte zum VII. internationalen Straßenkongreß in München. (Asphalt u. Teer. Straßenbautechn. 34. 1055—57. 26/12. 1934. Berlin.)

CONSOLATI.



**British Coal Products Co. Ltd.**, London, England, und **George Wightman Wallace**, East St. Louis, Ill., V. St. A., *Brennstoff*. Man mischt *Anthrazitstaub* mit *bituminösen* Rückständen, setzt faserige Stoffe, wie *Torf*, *Cellulosefasern*, *Stärkeabfälle* u. dgl., ferner W. u. ein Bindemittel, wie *Sulfitecelluloseablage* oder *Melasse*, zu u. formt die M. zu Strängen, die in entsprechende Längen abgeteilt werden. Die Stücke werden zuerst bei etwa 100° getrocknet u. dann allmählich auf 245° erhitzt u. gehärtet. (E. P. 417 126 vom 24/3. 1933, ausg. 25/10. 1934.) DERSIN.

**Thomas Richard Holden**, Manchester, England, *Feueranzünder*. Blöcke aus porösem, brennbarem Stoff werden mit brennbaren Ölen getränkt u. darauf mit einer Säure, wie  $HNO_3$ ,  $HCl$ ,  $H_2SO_4$  oder *Essigsäure*, oder einem Alkali, wie *Soda*, bedeckt, um die Brenn- oder Imprägnierstoffe zu schützen. (E. P. 416 054 vom 7/3. 1933 u. 2/3. 1934, ausg. 4/10. 1934.) DERSIN.

**Universal Oil Products Co.**, Chicago, Ill., übert. von: **Alfred Fisher**, Chicago, Ill., V. St. A., *Verkokung von Ölrückständen*. *Rückstandsöle*, *Teere* oder *Peche* werden durch ein zentrales, durchlöcherteres Rohr in eine rotierende, von außen beheizte Retorte aus Cr-Ni-Stahl eingeführt u. hier verkokt. Nachdem sich auf den Wänden der Retorte eine genügend dicke Schicht Koks abgesetzt hat, wird durch das zentrale Rohr W. oder W.-Dampf eingeblasen. Dadurch löst sich der Koks von der Wandung u. zerspringt in Stücke, da sich der Koks schneller zusammenzieht als die Retorte. Die Koksstücke werden am Ende der Retorte durch eine Öffnung ausgetragen. (A. P. 1 971 906 vom 2/10. 1931, ausg. 28/8. 1934.) DERSIN.

**United Gas Improvement Co.**, Philadelphia, Pa., übert. von: **Joseph A. Perry**, Swarthmore, Pa., V. St. A., *Gaserzeugung*. Zur Umwandlung von Ölraffinerieabgasen in ein heizärmeres Gebrauchsgas leitet man das Gas in ein Rohr, in dessen Achse durch eine Düse ein Strom von  $O_2$  eingeführt wird, so daß eine teilweise Verbrennung eines Teiles des Gases erfolgt. Gleichzeitig wird durch die Rk.-Wärme eine Spaltung der KW-stoffe des Ölgases bewirkt. (A. P. 1 971 728 vom 27/2. 1929, ausg. 28/8. 1934.) DERSIN.

**Herbert A. Hickey**, Minneapolis, Minn., V. St. A., *Herstellung von Ölgas*. Man leitet Heizöl in Dampfform über einen Katalysator, der aus  $MnO_2$  auf feuerfesten Trägern besteht, bei Temp. von 1400—2000°. (A. P. 1 967 669 vom 13/1. 1933, ausg. 24/7. 1934.) DERSIN.

**Rodolphe Spatz** und **Roger Sennac**, Frankreich, *Herstellung von Holzkohlenbriketten*. Das Holz wird in geeigneten Retorten bei Temp. bis 600° verkokt, wobei die Dest.-Prodd. gemeinsam kondensiert werden. Die Holzkohle wird darauf gemahlen, mit dem fl. Kondensat angepastet u. brikettiert. Die Brikette werden darauf bei Luftabschluß auf 1000° bis zur vollständigen Verkokung erhitzt, wobei die Teerdämpfe, Essigsäuredämpfe, Methanol u. dgl. kondensiert werden. Man erhält harte Holzkohlebrikette mit 99% C, die sich zur Vergasung für Verbrennungsmotoren eignen. (F. P. 770 660 vom 18/5. 1933, ausg. 18/9. 1934.) DERSIN.

**Carbon Products Inc.**, Los Angeles, Cal., übert. von: **Charles Burnet Wood**, Los Angeles, Cal., V. St. A., *Herstellung von Holzkohlebriketten*. Man mischt 50 Teile zerkleinerte *Holzkohle*, 25 Teile Sand u. 25 Teile *Zuckersirup*, bis die festen Partikel von dem Sirup gleichmäßig umhüllt sind, füllt die M. in Brikettformen ohne Anwendung von Druck u. erhitzt sie auf 700° F, bis nach etwa 2 Stdn. eine wasserfreie poröse M. erhalten wird. Die Brikette werden dann noch mit einem brennbaren Stoff, z. B. *Teeröl*, *Paraffin* oder einer Lsg. von *Harzen* in *Methanol* getränkt. (A. P. 1 977 332 vom 30/3. 1932, ausg. 16/10. 1934.) DERSIN.

**Léon Georges François Auguste Maurin**, Frankreich, *Spalten von Ölen*. Pflanzliche oder tier. Öle u. Fette werden zu niedrig sd. KW-stoffölen mit 5—25% eines Katalysatorengemisches gespalten, das aus 6 Teilen hydrierenden, 3 Teilen oxydierenden u. 1 Teil deshydratisierenden Bestandteilen besteht. Als Katalysatoren sind genannt: Metalle oder deren Oxyde, sowie Chloride von Tl, Te, Rh, Os, Pd, W, Tu, Th, V, Cr, Zn, Sn, Co, Al u. Ga. In Erdnußöl wird ein Katalysatorengemisch kolloidal verteilt, von dem das  $CoCl_2$  hydrierend, das  $Ga_2O_3$  oxydierend u. das Thuliumoxyd dehydratisierend wirken soll. Die Spalttemp. soll langsam von 30 auf 150° ansteigen, die anfallenden sauren Öle werden mit  $Na_2CO_3$  neutral gewaschen. (F. P. 770 706 vom 16/6. 1933, ausg. 20/9. 1934.) K. O. MÜLLER.

**Union Oil Co. of California**, Los Angeles, Cal., übert. von: **Earle W. Gard**, Los Angeles, u. **Blair G. Aldridge**, Long Beach, Cal., V. St. A., *Spalten von Kohlenwasserstoffölen*. Öle werden unter Drucken von 70—105 at auf 370—425° so schnell durch



Heizschlangen gepumpt, daß höchstens 20% gespalten werden. Die Spaltprodd. werden dann in einen Verdampfer entspannt, in dem Drucke oberhalb 21,1 at u. Temp. über 315° herrschen. Die trockenen Dämpfe werden dann zwischen 540 u. 590° unter dem in der Entspannungskammer herrschenden Druck gespalten u. anschließend abgeschreckt. (A. P. 1964 686 vom 19/4. 1929, ausg. 26/6. 1934.) K. O. MÜLLER.

Gulf Refining Co., Pittsburgh, Pa., übert. von: Almee Mc Duffie Mc Afee, Port Arthur, Tex., V. St. A., *Spalten von Kohlenwasserstoffölen*. Zu spaltende Öle werden unter Druck bis nahe an die Spalttemp. erhitzt, u. werden dann mit etwas mehr als 1%  $AlCl_3$  versetzt. Das Gemisch wird in fl. Phase in eine unter Druck stehende Rk.-Kammer, in der sich ebenfalls ein Gemisch aus Öl u.  $AlCl_3$  befindet, eingeleitet. In dieser Rk.-Kammer findet ohne weitere Wärmezufuhr eine Spaltung bis auf Koks statt. Die Zufuhr von frischem, mit  $AlCl_3$  versetztem, erhitztem Öl findet in dem Maße statt, daß in der Rk.-Kammer ein gleichbleibendes Niveau erhalten bleibt. Nachdem die Kammer mit Koks gefüllt ist, wird die Kammer zuerst mit k. Öl gekühlt u. dann wird mit Hilfe von W. das restliche  $AlCl_3$  zersetzt, wobei auch der Koks aus der Kammer herausgeschleudert wird. (A. P. 1976 507 vom 15/1. 1932, ausg. 9/10. 1934.) K. O. Mü.

John C. Black, Beverly Hills, Cal., V. St. A., *Spalten von Kohlenwasserstoffölen*. Die Spaltung vollzieht sich in einer auf beiden Seiten verjüngten Spaltkammer, in der zur Verhinderung der Korrosion innen Streifen aus korrosionsfestem Material auf- u. aneinandergeschweißt sind. Die kon. Verjüngungstücke der Kammer sind mit korrosionsfesten Drahtspiralen ausgelegt, die ebenfalls anschweißt u. verschweißt sind. (A. P. 1975 071 vom 22/5. 1933, ausg. 2/10. 1934.) K. O. MÜLLER.

Jenkins Petroleum Process Co., übert. von: Ulysses S. Jenkins, Chicago, Ill., V. St. A., *Spalten von Kohlenwasserstoffölen*. Bei einem Verf., bei dem Öle unter Druck bei Spalttemp. durch Spaltrohre (Siederohre) u. Verdampfungskammer ununterbrochen gepumpt werden u. bei dem in die Verdampfungskammer in bestimmten Zeitabständen in dem Maße frisches Ausgangsöl zugegeben wird, wie Spaltdämpfe abgezogen werden, wird ebenfalls in regelbaren Zeitabständen ein Teil des Rückstandsöles aus der Verdampfungskammer derart abgezogen, daß eine Saugwrkg. eintritt, wodurch der abgeschiedene C mit herausgerissen wird. Das mit C versetzte Rückstandsöl wird einem Verdampfer zugeleitet. (A. P. 1975 549 vom 9/6. 1930, ausg. 2/10. 1934.) K. O. MÜLLER.

Texas Co., New York, N. Y., übert. von: Otto Behimer, Port Arthur, Tex., V. St. A., *Spalten von Kohlenwasserstoffölen*. Frisches Ausgangsöl wird in Heizrohren bis beinahe auf Spalttemp. erhitzt u. dann mit einem im Verf. anfallenden h. Rücklauf gemischt. Dieses Gemisch durchfließt dann die Hauptspaltzone u. wird in mehreren hintereinandergeschalteten Spaltkammern gespalten. (A. P. 1978 072 vom 6/8. 1920, ausg. 23/10. 1934.) K. O. MÜLLER.

Russell Carter, Washington, V. St. A., *Spalten von Kohlenwasserstoffölen*. Öle werden in Heizrohren gespalten u. die gesamten Spaltprodd. in einen unter Vakuum stehenden Kessel entspannt, in dem sich bituminöse Kohle befindet, die dabei verkohlt wird. Die Spalt- u. Schwelddämpfe gelangen in einen ebenfalls unter Vakuum stehenden Dephlegmator. Der Dephlegmatorrücklauf sowie die nicht verdampften Spalt- u. Schwelrückstände werden zusammen mit Frischöl wieder durch die Heizrohre gepumpt. (A. P. 1978 984 vom 15/4. 1930, ausg. 30/10. 1934.) K. O. MÜLLER.

Oranienburger Chemische Fabrik Akt.-Ges., Berlin-Charlottenburg, *Verfahren zur Raffination von Erdöl*, Schieferöl, Braunkohlenteer, Tieftemperaturteer u. deren Dest.-Prodd., sowie bituminösen Körpern, wie Erdwachs od. dgl. mit Ausnahme von Teerfraktionen u. von mittleren Fraktionen des Erdöles mittels Chlorsulfonsäure nach D. R. P. 594 555, dad. gek., daß die genannten Prodd. mit Chlorsulfonsäure vorbehandelt u. mit rauchender bzw. konz.  $H_2SO_4$  nachbehandelt u. nach Abtrennung von der zuletzt entstandenen Sulfonsäure in üblicher Weise gewaschen, getrocknet u. entfärbt werden. (D. R. P. 605 802 Kl 23b vom 17/11. 1929, ausg. 19/11. 1934. Zus. zu D. R. P. 594 555; C. 1930. II. 4379.) K. O. MÜLLER.

Shell Development Co., übert. von: Ludwig Rosenstein, San Francisco, Cal., V. St. A., *Raffination von Kohlenwasserstoffölen*. Als selektives Lösungsm. bei der Extraktion von Phenolen u. S-Verbb. aus Mineralölprodd. dient wasserfreies fl.  $NH_3$ . Das Verf. wird in der fl. Phase durchgeführt. Um Disulfide, die in  $NH_3$  nur beschränkt l. sind, in Mercaptane u. S umzuwandeln, werden die Öle vor der Extraktion mit  $(NH_4)_2S$ ,  $Na_2S$ ,  $K_2S$  oder Cyaniden, Hydroxylamin oder Hydrazin usw. behandelt. Auch in  $NH_3$  l. Substanzen, wie Na- oder  $KNH_2$  oder Na-, K- oder  $NH_4CN$  erleichtern



die S-Abscheidung oder Umwandlung in Thiocyanate, die in NH<sub>3</sub> völlig l. sind. (A. P. 1974 724 u. 1974 725 vom 23/3. 1931, ausg. 25/9. 1934.) K. O. MÜLLER.

**Standard Oil Development Co.**, übert. von: **Gustav A. Beiswenger**, Elizabeth, N. J., V. St. A., *Raffination von Destillationsrückstand*. Dest.-Rückstand wird durch Dest. unter Vakuum in 3 Fraktionen zerlegt u. zwar in eine leichte Schmierölfraction, eine das Paraffin enthaltende Fraktion u. in die asphaltthaltige Rückstandsfraktion. Diese Rückstandsfraktion wird unter Druck zusammen mit Pentan u. leichteren KW-Stoffölen durch eine Entasphaltierungszone gepumpt. Das verd. entasphaltierte Öl wird dann mit der Paraffin enthaltenden Fraktion gemischt, das Gemisch tief gekühlt u. von dem abgeschiedenen Paraffin abgetrennt. Das Öl wird von dem Lösungsm. befreit, es verbleibt eine sehr gute Schmierölfraction. (A. P. 1978 361 vom 3/5. 1932, ausg. 23/10. 1934.) K. O. MÜLLER.

**Standard Oil Co. of California**, San Francisco, Cal., übert. von: **Harry W. Thompson**, Richmond, und **John T. Rutherford**, Berkeley, Cal., V. St. A., *Aufarbeiten von Säureschlamm*. In einer auf hohe Temp. erhitzte Retorte wird ein Gemisch aus Säureschlamm u. W. so hoch erhitzt, daß der Säureteer unter Bldg. einer Säure- u. einer Teerschicht hydrolysiert u. aus dem abgeschiedenen Teer Koks gebildet wird. Die einzelnen Schichten werden getrennt abgezogen, der Koks geht zusammen mit Teer aus der zwischen Säure- u. Teerschicht gebildeten Zwischenschicht ab. (A. P. 1975 131 vom 27/5. 1930, ausg. 2/10. 1934.) K. O. MÜLLER.

**Standard Oil Co.**, Chicago, Ill., übert. von: **Perry O. Vanderveer**, Whiting, Ind., V. St. A., *Aufarbeiten von Säureteer*. Der bei der Säurewäsche von Ölen anfallende, ölnl. Schlamm wird zerstäubt u. mit ebenfalls zerstäubtem Heizöl unter Kesseln verfeuert. (A. P. 1976 528 vom 1/11. 1929, ausg. 9/10. 1934.) K. O. MÜLLER.

**Standard Oil Development Co.**, Linden, N. J., V. St. A., *Herstellung wertvoller Kohlenwasserstoffe* aus Rohölen, Schiefer- oder Teerölen, dad. gek., daß man diese mit H<sub>2</sub> unter Druck u. bei erhöhter Temp., zweckmäßig in Ggw. von Katalysatoren, zunächst einer unvollständigen raffinierenden Druckhydrierung unterwirft u. dann in an sich bekannter Weise das erhaltene Öl, gegebenenfalls nach einer Alkaliwäsche, mit einem Lösungsm. extrahiert, das vorzugsweise die arom. u. bzw. oder die olefin. KW-Stoffe löst. Die nach diesem Verf. erhaltenen *Schmieröle* besitzen eine bessere Temp.-Viscositätskurve. Als selektives Lösungsm. dient im Gegenstrom 100%ig. Phenol, das bei Temp. von etwa 50° angewandt wird. Bei intensiverer Durchführung der Phenolextraktion kann auf Kosten der Ausbeute die Güte des Schmieröls gesteigert werden. (D. R. P. 605 677 Kl. 23b vom 24/8. 1930, ausg. 16/11. 1934. A. Prior. 24/8. 1929.) K. O. MÜLLER.

**Standard Oil Co.**, Chicago, Ill., übert. von: **William J. Mc Gill**, Alton, Ill., und **Chester E. Adams**, Hammond, Ind., *Entparaffinieren von Ölen*. Bei einem Verf., bei dem zum Entparaffinieren mittels Propan mehrere Kühlzonen angewendet werden, wird vor Einfüllung eines neuen Öl-Propangemisches in eine auf tiefe Temp. befindliche Kühlzone diese durch fl. Propan so weit angewärmt, daß eine Stoßkühlung des eintretenden Öl-Propangemisches nicht stattfindet. Durch teilweises Abdampfen des Propan wird dann gekühlt u. das ausgefällte Paraffin abgeschieden. (A. P. 1977 055 vom 23/1. 1933, ausg. 16/10. 1934.) K. O. MÜLLER.

**Standard Oil Co.**, Chicago, Ill., übert. von: **Harold V. Atwell**, Bayside, N. Y., V. St. A., *Entparaffinieren von Ölen*. In den zu entparaffinierenden Ölen wird bei Drucken von 14—28 at so viel gasförmiges Propan gel., bis auf 1 Teil Öl 2½ Teile Propan kommen. Das Gemisch wird derart gekühlt, gegebenenfalls durch Abdampfen nicht absorbierten Propan, daß die Temp. nur ungefähr 3° in der Minute sinkt. Das ausgefällte Paraffin wird entfernt u. das dann aus dem Öl abgedampfte Propan dient zur Entparaffinierung weiterer Mengen Öl. (A. P. 1976 535 vom 7/3. 1932, ausg. 9/10. 1934.) K. O. MÜLLER.

**E. I. du Pont de Nemours and Co.**, übert. von: **Paul Johnson Carlisle**, Niagara Falls, N. Y., V. St. A., *Entparaffinierung von Ölen*. Die zu entparaffinierenden Öle werden mit 1—4 Teilen CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> verd. Das Gemisch wird auf —37° gekühlt u. das abgeschiedene Paraffin wird abfiltriert. Das Verf. kann auch dazu dienen, Ölreste aus Paraffin herauszulösen. (A. P. 1978 010 vom 15/9. 1931, ausg. 23/10. 1934.) K. O. MÜLLER.

**Standard Oil Co.**, Chicago, Ill., übert. von: **Roy N. Giles Casper**, Wyo., V. St. A., *Entparaffinieren von Schmierölen*. Bei einem Verf., bei dem die Entparaffinierung mittels Propan in mehreren Stufen erfolgt, wird bei dem Übergang des Ölparaffin-



gemisches von einer Kühlstufe in die nächste, durch aus der ersten in die nächste Kühlstufe streichende Propandämpfe dafür gesorgt, daß sich ein Druck- u. Temp.-Gleichgewicht einstellt, damit keine „Stoßkühlung“ erfolgt. (A. P. 1 977 054 vom 27/12. 1932, ausg. 16/10. 1934.) K. O. MÜLLER.

**Associated Oil Co.**, San Francisco, Cal., übert. von: **Arthur Lazar**, Associated, Cal., V. St. A., *Raffination von Schmieröl*. Zur Erhöhung der Oxydationsfestigkeit werden rohe Schmierölfractionen (Edelcanuraffinate) mit Bleicherde gemischt u. in einer Heizschlange in Ggw. von O<sub>2</sub> auf Temp. von 175—425°, jedoch unterhalb der Selbstzündungstemp., erhitzt, wobei die unerwünschten Bestandteile verdampfen. Dann wird mit W.-Dampf in Ggw. von Bleicherde konz., u. die Bleicherde dann abfiltriert. (A. P. 1 976 177 vom 9/5. 1931, ausg. 9/10. 1934.) K. O. MÜLLER.

**George Randall Pierce** und **Leslie Burke Denning sr.**, Amerika, *Regeneration gebrauchter Öle*. Die Öle werden in der Hitze mit Bleicherde unter Durchblasen von W.-Dampf so lange behandelt, bis alle niedrigsd. Bestandteile abdest. sind. Dann wird das Öl unter Druck filtriert u. gekühlt. (F. P. 769 519 vom 2/3. 1934, ausg. 28/8. 1934.) K. O. MÜLLER.

**Briault**, Contribution à l'étude du graissage. Paris: Gauthier-Villars et Blondel La Rougery 1935. (38 S.) 12 fr.

**Carrière**, Recherches sur les constituants des pétroles et des gazoils. Paris: Gauthier-Villars et Blondel La Rougery 1935. (38 S.) 15 fr.

**Estradère**, Recherches sur l'Oxydation des carbures d'hydrogène et ses rapports avec la détonation des moteurs. Paris: Gauthier-Villars et Blondel La Rougery 1935. (86 S.) 18 fr.

**Schérer**, Sur des propriétés magnéto-optiques des liquides. Application à l'analyse des carbures d'hydrogène. Paris: Gauthier-Villars et Blondel La Rougery 1935. (102 S.) 20 fr.

## XX. Sprengstoffe. Zündwaren. Gasschutz.

**K. W. Mischin** und **E. W. Klinskich**, *Die Vorgänge der Schimosation und Kristallisation von Trotyl beim Vergießen von Geschossen*. Der geeignete Zeitpunkt der Füllung von Geschossen mit dem bei der Schimosation durch Rühren von abkühlenden Trotylschmelzen erhaltenen Gemisch von Fl. u. festen Krystallen wurde meist empir. ermittelt. Vff. schlagen als objektive Methode die Best. der D. mittels eines Aräometers vor. Das Verhältnis fest: fl. wird für verschiedene Dichten bei der Erstarrungstemp. angegeben. Es gelang, die mittlere D. der Trotylfüllungen auf 1,60—1,62 zu erhöhen. Die Bldg. von Hohlräumen in den Geschoßfüllungen konnte nicht ganz vermieden werden. (Kriegschem. [russ.: Wcjennaja Chimija] 1934. Nr. 3. 6—11.) BERSIN.

**A. W. Kurdjumow** und **K. W. Mischin**, *Über die Widerstandsfähigkeit von nichtrostendem Stahl gegenüber der Wirkung von Trotyl und Pikrinsäure*. Vergleichende Unterss. der Einw. von Trotylschmelzen, von Schmelzen der sogen. französ. Mischung (Pikrinsäure + Dinitronaphthalin) u. von konz. wss. Pikrinsäurelsgg. auf Bleche aus nichtrostendem Stahl russ. Herkunft, Al u. Cu ergaben die Überlegenheit des nichtrostenden Stahles. Zwecks Devisenersparnis wird ein Ersatz der verzinnnten Kupferkessel durch solche aus Stahl vorgeschlagen. (Kriegschem. [russ.: Wcjennaja Chimija] 1934. Nr. 3. 19—21.) BERSIN.

**I. Blinow**, *Über Chloratsprengstoffe*. Besprechung der Vorzüge der Chloratsprengstoffe als Ersatz für Dynamit u. Vorschläge zur Fabrikation in Rußland. (Kriegschem. [russ.: Wcjennaja Chimija] 1934. Nr. 4. 10—14. Juli/Aug.) BERSIN.

**N. N. Melnikow**, *Die Polymeren des Phosgens*. Übersicht über die Eigg. des Di-phosgens u. anderer Alkyl- u. Alkyltrichlormethylcarbonate. (Kriegschem. [russ.: Wcjennaja Chimija] 1934. Nr. 2. 9—12.) BERSIN.

**N. N. Melnikow**, *Chlorpikrin*. Übersichtsref. (Kriegschem. [russ.: Wcjennaja Chimija] 1934. Nr. 5. 7—11. Sept./Okt.) BERSIN.

**N. M. Werishnikow**, *Beschleunigte Trocknung von Pyroxilin für die Bergmann-Jungprobe*. Verss. zur Verkürzung der Trocknungszeit durch Verwendung eines w. Luftstromes bei 70—75°. (Kriegschem. [russ.: Wcjennaja Chimija] 1934. Nr. 4. 2—3. Juli/Aug.) BERSIN.

**N. N. Melnikow**, *Fragen der Gasbestimmung*. Übersicht über Nachweis- u. Best.-Methoden von Gaskampfstoffen. (Kriegschem. [russ.: Wcjennaja Chimija] 1934. Nr. 3. 16—19.) BERSIN.



**E. I. du Pont de Nemours & Co. Inc.**, Wilmington, Del., übert. von: **Charles Roberts Harris**, Niagara Falls, N. Y., V. St. A., *Bleirhodanid* von rein weißer bis schwach gelblicher Färbung, das in der *Munitionsindustrie* verwendbar ist, ist aus unreinen in großen Mengen anfallenden Alkali oder  $\text{NH}_4$ -Rhodaniden durch Fällung mit Pb-Salzlsgg. erhältlich, wenn man vorhandene Ferrocyanide, Carbonate u. Sulfide zunächst ausfällt. Man gibt z. B. zur Rhodanidlsg. zunächst kleine Mengen Pb-Salzlsgg., bis dunkel gefärbte Ndd. nicht mehr auftreten, fällt darauf Carbonate u. Ferrocyanide mittels  $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ - u.  $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$ -Lsgg. Vom Nd. wird nach mehrstd. Stehen abfiltriert, darauf mit  $\text{HNO}_3$  schwach angesäuert u. mit filtrierter 20—30%ig.  $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ -Lsg. gefällt. Der Nd. wird nitratfrei gewaschen u. bei 64—65° getrocknet. Cu- u. Fe-Geräte sollen dabei nicht verwendet werden, sondern eisenfreies keram. Material. Außer Zn-Salzen sind Ferrisalze, außer Ca-Salzen auch Ba-Salze, statt Pb-Salzlsgg. sind zur Beseitigung der Sulfide auch  $\text{Pb}(\text{CNS})_2$  oder  $\text{PbCO}_3$  bei der Reinigung der Rhodanidlsg. verwendbar. (A. P. 1 977 440 vom 17/2. 1933, ausg. 16/10. 1934.) MAAS.

**Imperial Chemical Industries Ltd.**, London, und **James Sinton Bruce Fleming**, Ardrossan, Schottland, *Herstellung von Sprengpatronenhülsen*. Gebleichte Sulfitecellulose 7,5 (Teile) wird nach dem Anfeuchten mit 30 W. mit 350 einer gesätt.  $\text{NaHCO}_3$ -Lsg. versetzt u. nach Hinzufügen von 94,9  $\text{NaHCO}_3$  (fest) während 3 Min. kräftig gerührt. Anschließend wird die M. auf bekannte Weise zu Faserschicht verarbeitet. Als weitere Zusätze kommen Dextrin,  $\text{MgCl}_2$  u.  $\text{NaCl}$  in Betracht. Getrocknet wird 16 Stdn. bei 40°. (E. P. 416 586 vom 14/3. 1933, ausg. 18/10. 1934.) SCHINDLER.

**Les Petits Fils de François de Wendel & Cie.**, Frankreich, *Verwendung fester Kohlensäure beim Sprengen in Bergwerken*. Um die Entzündung schlagender Wetter oder von Kohlenstaub durch die Explosion einer Sprengpatrone zu vermeiden, soll in das Sprengloch vor die Patrone ein Stück feste  $\text{CO}_2$  eingebracht werden, das  $\text{CO}_2$ -Gas entwickelt u. etwa in dem Loch angesammelte brennbare Gase verdrängt. (F. P. 767 343 vom 8/4. 1933, ausg. 16/7. 1934.) DERSIN.

**Soc. An. des Hauts-Fourneaux et Fonderies de Pont-à-Mousson**, Pont-à-Mousson, Frankreich, *Erzeugung von künstlichem Rauch*. Eine saure Fl., z. B. konz.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  oder Oleum, wird mit einem Wärme entwickelnden Stoff, wie  $\text{CaO}$ , W. o. dgl., unter Nebelbildg. zur Rk. gebracht u. in diesen Nebel zur Neutralisation  $\text{NH}_3$ -Gas eingeleitet. Der  $\text{H}_2\text{SO}_4$  wird zur Verhinderung des Gefrierens  $\text{S}_2\text{Cl}_2$  im Verhältnis 60:30 zugegeben. Die Vorr. ist ausführlich beschrieben. (Oe. P. 139 458 vom 18/3. 1933, ausg. 26/11. 1934.) HOLZAMER.

[russ.] **P. F. Bubnow**, Initiierende Sprengstoffe. Leningrad: Artil. akad. RKKK 1934. (III, 196 S.) Rbl. 6.50.

[russ.] **Wladimir Petrowitsch Wnukow**, Die Physik und die Landesverteidigung. Teil I. 2. umgearb. u. erg. Aufl. Moskau-Leningrad: Gos. techn.-theoret. isd. 1934. (171 S.) Rbl. 1.50.

## XXI. Leder. Gerbstoffe.

**Wm. Roddy und Fred O'Flaherty**, *Stephanofilariasis, eine kürzlich entdeckte Nematodenerkrankung, und die Histologie ihrer Verletzungen an Häuten und Leder*. Diese Nematode ist seit 1933 in Nordamerika in ziemlichem Umfange aufgetreten. Sie zerstört hauptsächlich den Narben, dabei bilden sich Wucherungen. Jedoch dringt sie auch in das Innere der Haut. Infolge dieser Einww. sind aus solchen befallenen Häuten hergestellte Leder von geringerer Qualität. (Hide and Leather 88. Nr. 19. 21—25. 1934.) MECKE.

**Louis Houben**, *Die Schnellgerbung mit Formalinvergerbung*. (Vgl. hierzu C. 1934. II. 3889.) (Cuir techn. 23. (27.) 350—51. 1934.) MECKE.

**A. Küntzel und C. Ries**, *Über die Zusammensetzung der an die Hautfaser gebundenen Chromverbindungen im Chromleder*. Zuerst bringen Vff. einige ergänzende Daten zu ihrer früheren Arbeit (C. 1934. II. 1566) u. anschließend zeigen sie, daß mit einem  $\text{HNO}_3$ -Na-Pickel vorbehandelte Kalbsblößenstücke, die mit 33 u. 50% bas. Chromnitratbrühe nachbehandelt wurden, Leder ergeben. Der Ledercharakter dieser so behandelten Blößenstücke ergibt sich auch dann, wenn die gegerbten Stücke überhaupt nicht oder nur mit pu-gleichem Pickel ausgewaschen worden sind. Durch diese Verss. wird die Anschauung bestätigt, daß die bas. Chromsalzlsgg. wirklich „Gerbstoffe“ (nämlich in Form von bas. Chromsalzen u. ihren Kondensationsprodd.) enthalten u.



deswegen nach wie vor mit Recht als Gerbstofflsgg. bezeichnet werden müssen. (Collegium 1934. 640—43. Darmstadt, Techn. Hochsch.)

MECKE.

**John Arthur Wilson**, *Verbesserungen in der Herstellung chromgegerbter Kalbfelle*. (vgl. C. 1934. II. 3706.) Vf. gibt eine genaue Anleitung über Pickel, Chromgerbung, Färben, Fetten, Trocknen u. Zurichtung, sowie eine ausführliche Analyse eines fertigen Leders, welches nach dem Schema des Vf. ausgegerbt wurde. (Hide and Leather 33. Nr. 19. 26—29. Cuir techn. 23. (27.) 360—61. 1934.)

MECKE.

—, *Aus der Praxis der Rauchwarenzurichtung*. Nach ausführlichen Angaben über den histolog. Aufbau der Pelzfelle beschreibt Vf. eingehend Weiche, Entfleischen, Leipziger Zurichtung, Alaunzurichtung, Läuterungsprozeß, Fett- oder Sämischerbung, vegetabil. u. Chromgerbung, Rauchwarenfärberei u. speziell bei der Färberei Tötung, Beize u. ganz ausführlich die Eigg. u. Handhabung der Ursolfarbstoffe. Anschließend erläutert Vf. das Färben mit Bleifarben u. Holzfarbstoffen, Heißfärben, Bleichverf. mit H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> oder Bisulfit, Schwefelbleichverf., maschinelle Veredlung, Imprägnieren, Fehlermöglichkeiten beim Färben u. ihr Ausgleich, Krümmspitzigwerden u. seine Bekämpfung, Ausgleich zu schwacher oder zu starker Tötung, Beizfehler — insbesondere die Gefahr des Überbeizens —, Umschlagen der Farbe u. sein Ausgleich, Fehler beim Abziehverf., sowie Fleckenbildg. u. ihre Ursachen. (Dtsch. Färber-Ztg. 70. 471. 19 Seiten bis 524. 1934.)

MECKE.

**Joseph Caspe**, *Die chemischen Probleme der Pelzherstellung*. Vf. bespricht zuerst die verschiedene Zus. des Haarpelzes während der einzelnen Jahreszeiten u. erläutert dann ganz ausführlich die Konservierung, Gerbung, Färbung u. Zurichtung der verschiedenen Pelzarten. (J. Amer. Leather Chemists Ass. 29. 685—99. Dez. 1934.)

MECKE.

**Albert J. Hanglin**, *Schweinsleder*. Genaue Angaben über die Entfettung der Rohhäute, Äscher, Entkalkung, Pickel, Gerbung (mit Bichromat u. Red. des Bichromats mit Na-Thiosulfat). Licker u. Zurichtung. (Leather Manufacturer 45. 209 bis 210. Cuir techn. 23 (27). 381. Nov. 1934.)

MECKE.

**Gerhard Otto**, *Über den Einfluß des Entsäuerungsgrades von Chromleder auf dessen färberisches Verhalten*. Vf. hat die Neutralisationskurven (d. h. die Veränderung der H-Ionenkonz. im Laufe der Neutralisation) von Soda, Borax, Na- u. Ammoniumbicarbonat, sowie einen Soda-Ammonsalzpuffer bei der Entsäuerung von Cr-Leder aufgenommen. Die spezif. Unterschiede in der entsäuernden Wrkg. dieser Alkalien lassen sich auf Grund ihrer verschieden verlaufenden Neutralisationskurven erklären. Bei verschieden gegerbten Chromledern ist die Entsäuerungsgeschwindigkeit unterschiedlich. Ihre Best. kann durch eine in schnell aufeinanderfolgenden gleichmäßigen Abständen wiederholte potentiometr. Titration (auf  $p_H = 6,0$ ) des zerteilten Chromleders in wss. Aufschlemmung erfolgen. Bei gleicher Entsäuerung zeigen Leder verschiedener Entsäuerungsgeschwindigkeit unterschiedliches färber. Verh. Diese Unterschiede verschwinden bei der Anwendung von milden, durchgreifenden Entsäuerungsmitteln, wie z. B. Na- oder besonders Ammoniumbicarbonat. Die sauer ziehenden Farbstoffe, wozu auch substantive Farbstoffe zu rechnen sind, werden durch den unterschiedlichen Entsäuerungsgrad von Chromleder in sehr verschiedener Weise in ihrem färber. Verh. beeinflusst. Das Durchfärbvermögen ist besonders in hohem Maß von dem Entsäuerungsgrad des Leders abhängig. Ferner wird das Durchfärbvermögen größer, je stärker an einem Farbstoff saure Gruppen zur Geltung kommen. Zwischen dieser Eig. u. dem Grenz- $p_H$ -Wert (d. h. derjenige  $p_H$ -Wert, welcher in einer Lsg. der freien Farbsäuren noch gerade zur maximalen Absättigung von Hautsubstanz führt) besteht eine einfache Beziehung. Je niedriger diese Grenz- $p_H$ -Werte liegen, desto besser färbt der Farbstoff durch u. desto weniger wird sein färber. Verh. durch den unterschiedlichen Entsäuerungsgrad des Leders beeinflusst. Diese Parallelität deutet darauf hin, daß die Ggw. des Chroms ohne wesentlichen Einfluß auf das Durchfärbvermögen der Farbstoffe ist. Gemische von Farbstoffen mit gleichen Grenz- $p_H$ -Werten verhalten sich färber. wie einheitliche Farbstoffe. (Collegium 1934. 597 bis 608. I. G. Ludwigshafen.)

MECKE.

International Society of Leather Trades' Chemists, Technical aspects of emulsions: a symposium. London: Harvey 1935. (152 S.) 8°. 6 s.

Verantwortlich Dr. M. Pflücke, Berlin. — Verlag Chemie, G. m. b. H., Berlin W 35  
Printed in Germany DA. IV. Vj. 2750 Druck von Metzger & Wittig in Leipzig