

# Chemisches Zentralblatt.

1936 Band I.

Nr. 16.

15. April.

## A. Allgemeine und physikalische Chemie.

Y. L. Goldfarb und L. M. Smorgonsky, *Einführung in Isomerie und Strukturtheorie*. Vorschläge, wie man Studenten den Begriff der Isomerie u. der Strukturformeln experimentell erklären kann. (J. chem. Educat. 13. 22—27. Jan. 1936. Moskau.) GOTTFRIED.

Charles F. Eckels, *Einige Teilfehler bei der Bestimmung des Volumens von einem Mol Sauerstoff*. Es wird an Hand eines Beispiels — Best. des Vol. von einem Mol  $O_2$  aus  $KClO_3$  — gezeigt, wie man die erforderliche Meßgenauigkeit feststellen kann. (J. chem. Educat. 13. 38—40. Jan. 1936. Pasadena [Calif.], Junior College.) GOTTFRIED.

Lewis V. Judson und Benjamin L. Page, *Calibrierungen der Längenstandards des Nationalen Bureau of Standards*. Vff. vergleichen die Längen von Meter- u. Dezimeterstäben, die in U. S. A. als Standards verwendet werden, u. deren Unterteilungen miteinander u. mit dem Meterprototyp Nr. 27, das die Vereinigten Staaten vom BUREAU INTERNATIONAL DES POIDS ET MESURES in Paris vor über 40 Jahren erhalten haben. In dieser Zeit hat sich die Länge jenes Prototyps innerhalb der Fehlergrenze von 1/10000000 nicht geändert. Die einzelnen Fehlerquellen werden ausführlich diskutiert. (J. Res. nat. Bur. Standards 13. 757—72. Dez. 1934. Washington, Nat. Bur. of Stand.) ZEISE.

J. A. Krutkow und W. A. Dmitrijew, *Zur Theorie der Brownschen Bewegung. Kleine Schwingungen eines Systems von  $n$  Freiheitsgraden*. (Vgl. C. 1935. II. 2621.) Anwendung der allgemeinen Methode zur Lsg. der „linearen Probleme“ der Theorie der BROWNSchen Bewegung auf ein System von  $n$  Freiheitsgraden, das kleine Schwingungen ausführt. (C. R. Acad. Sci., U. R. S. S. [russ.: Doklady Akademii Nauk S. S. S. R.] 1935. I. 601—05. Leningrad, Univ., Physikal. Inst.) KLEVER.

J. A. Krutkow und I. I. Diner, *Nochmals über Brownsche Bewegung eines achsensymmetrischen Teilchens*. (C. R. [Doklady] Acad. Sci. U. R. S. S. [N. S.] 1935. III. 243—46. Leningrad, Staatsuniv., Katheder f. stat. Mechanik.) GOTTFRIED.

J. A. Krutkow, *Die Brownsche Bewegung der Saite*. (Vgl. C. 1935. I. 997.) (C. R. [Doklady] Acad. Sci. U. R. S. S. [N. S.] 1935. III. 297—300. Leningrad, Univ., Physikal. Forschuninst.) GOTTFRIED.

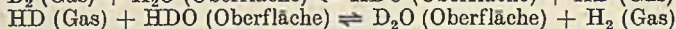
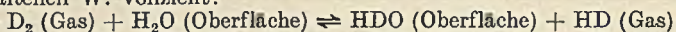
Otto Ruff, *Chemie der hohen Temperaturen*. (Vgl. C. 1933. I. 2639.) Zusammenfassende Darst. der Wrkgg. hoher Temp.: Mol.-Verschiebungen u. Rekrystallisationen, Schmelzen u. Erweichen, Herst. von Hartmetallen u. porenfreien feuerfesten Stoffen, Best. des F. von Oxyden, Schmelzen von Graphit, Verflüchtigung, Gasaktivierung. (Chim. et Ind. 35. 255—66. Febr. 1936. Breslau.) R. K. MÜLLER.

H. D. Smyth, G. P. Harnwell, W. Bleakney und W. W. Lozier, *Die Erzeugung von Helium mit der Masse drei*. Die frühere (C. 1934. II. 2487. 3476) Deutung der durch Kanalstrahlstöße in  $D_2$  erzeugten Teilchen als He-Ionen mit der M. 3 wird von den Vff. auf Grund neuerer Messungen wieder in Frage gestellt. Die spektroskop. Beobachtungen bleiben somit unerklärt. (Physic. Rev. [2] 47. 800—801. Princeton-Univ.) ZEISE.

\* Hugh S. Taylor und H. Diamond, *Die katalytische Reaktion zwischen Deuterium und Wasser*. Angeregt durch die Beobachtung, daß  $D_2$  beim Überleiten über Platinasbest oder bei längerer Berührung mit  $Cr_2O_3$ -Gel durch relativ große Mengen des leichteren Isotops „verunreinigt“ wird, untersuchen die Vff. diese Erscheinung außer an den genannten Katalysatoren auch an  $ZnO$ ,  $ZnO \cdot Cr_2O_3$  u.  $Al_2O_3$  nach der Leitfähigkeitsmikromethode von FARKAS u. FARKAS (C. 1934. II. 2782) bei Temp. zwischen 0 u.  $430^\circ$ . Das hierbei verwendete  $D_2$  wird elektrolyt. aus  $D_2O$  ( $D_2^{25}$ , 1,1079) mit NaOD als Elektrolyt erzeugt, durch Kontakt mit einem glühenden Pt-Draht von

\*  $H^2$  in d. organ. Chemie vgl. S. 3303; Best. v.  $H^2$  vgl. S. 3368.

O<sub>2</sub>, sowie durch eine fl. Luft-Falle von Wasserdampf befreit. Der Druck wird stets auf ca.  $7 \cdot 10^{-2}$  mm Hg eingestellt. Die Messungen führen zu der Folgerung, daß sich eine Austauschrk. zwischen dem D<sub>2</sub>-Gas u. dem vom Kontaktmaterial noch zurückgehaltenen W. vollzieht:



u. andere Rkk. dieser Art. Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>- u. Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Gel besitzen den größten Wassergeh. Die einzige andere Deutungsmöglichkeit jener Beobachtungen durch eine Verdrängung von adsorbiertem H<sub>2</sub> oder HD am Kontaktmaterial durch D<sub>2</sub>- bzw. HD-Gas wird durch Vers. widerlegt, bei denen kein H<sub>2</sub> vorhanden ist u. trotzdem jener Austausch eintritt. Schließlich wird auch die umgekehrte Rk. zwischen H<sub>2</sub>-Gas u. schwerem W. an einer teilweise „deutrierten“ Oberfläche festgestellt. Am Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> wird die Temperaturabhängigkeit der Austauschgeschwindigkeit angenähert ermittelt. Vff. schlagen demgemäß einen Reaktionsmechanismus vor, bei dem eine aktivierte Adsorption des D<sub>2</sub> bzw. H<sub>2</sub> oder (an Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) des W. vorausgesetzt wird. (J. Amer. chem. Soc. 57. 1256—59. 1935. Princeton, N. J., Univ., Frick Chem. Lab.) ZEISE.

**Adalbert Farkas**, *Der katalysierte Austausch zwischen Ammoniak und Deuterium*. Der Austausch zwischen Deuterium u. Ammoniak wurde an einem Eisenkatalysator bei Drucken von 30—400 mm Hg im Temp.-Gebiet 160—230° untersucht. Die Gleichgewichtskonstante für die Rk.:  $NH_3 + HD = NH_2D + H_2$  liegt bei 220—230° ungefähr zwischen 2 u. 3. Die Austauschgeschwindigkeit ist unabhängig vom NH<sub>3</sub>-Druck, steigt aber mit zunehmendem D<sub>2</sub>-Druck an. Die scheinbare Aktivierungsenergie des Austausches beträgt 15 kcal. — Die ortho-para-Umwandlung des Wasserstoffs u. des Deuteriums u. die Rk.  $H_2 + D_2 = 2 HD$  schreiten viel rascher voran als der Austausch. Die Aktivierungsenergie ist in allen Fällen ungefähr 8—9 kcal. Durch NH<sub>3</sub> wird die Umwandlung des para-Wasserstoffs gehemmt, doch ist die Umwandlungsgeschwindigkeit trotz der Hemmung viel größer, als der Austausch zwischen Deuterium u. NH<sub>3</sub>. Bei 80° u. oberhalb ist die Hemmung reversibel, bei Zimmertemp. bleibt die vergiftende Wrkg. des NH<sub>3</sub> bestehen, auch nach Entfernung des Gases. Für den Austausch ist der folgende Rk.-Mechanismus, der mit den Vers.-Ergebnissen übereinstimmt, anzunehmen, bei der sich alle Rkk. in der Adsorptionsschicht abspielen: b)  $NH_3 \rightarrow NH_2 + H$  a)  $D_2 \rightarrow 2 D$  d)  $D + H \rightarrow HD$  c)  $D + NH_2 \rightarrow NH_2D$  Die langsamste Rk. u. deshalb geschwindigkeitsbestimmend ist e. (Trans. Faraday Soc. 32. 416—27. Febr. 1936. Cambridge, Lab. of Colloid Science.) SALZER.

**Richard M. Barrer**, *Der thermische Zerfall von leichtem und schwerem Ammoniak und Phosphin an Wolfram*. Der therm. Zerfall des Ammoniaks an Wolframdraht wurde bei Drucken von  $6 \cdot 10^{-2}$  bis  $6 \cdot 10^{-1}$  cm im Temp.-Gebiet 950—1150° abs. untersucht. Der therm. Zerfall des Phosphins wurde bei  $10^{-1}$  bis  $2 \cdot 10^{-4}$  cm Druck u. zwischen 800 u. 970° abs. untersucht. Im Anfangsstadium war der Ammoniakzerfall eine Rk. nullter Ordnung. Gegen Ende des Zerfalls oder bei sehr kleinen Drucken nahm die Zerfallsgeschwindigkeit mit dem Ammoniakdruck ab. Der Phosphinzerfall, der bei einem Druck von  $10^{-4}$  bis  $5 \cdot 10^{-3}$  cm eine Rk. erster Ordnung ist, geht bei  $10^{-3}$  bis  $5 \cdot 10^{-2}$  cm über eine Rk. von nichtganzzahliger Ordnung zu einer Rk. nullter Ordnung bei  $10^{-1}$  cm Druck über. Geschwindigkeitsbestimmend ist die Neuordnung der Wasserstoffbindung. Die Nullpunktsenergieunterschiede wurden zu 550 cal für Proto- u. Deuteriophosphin u. zu 800—900 cal für Proto- u. Deuterioammoniak bestimmt. Beim Phosphinzerfall ist der geschwindigkeitsbestimmende Schritt unimolekular. Wasserstoff u. Stickstoff haben keinen Einfluß auf den katalyt. Zerfall des Ammoniaks. Katalysatoren, die erst mit Sauerstoff behandelt wurden, sind vergiftet, gewinnen aber mit fortschreitender Rk. ihre Aktivität wieder. Die Aktivierungsenergie für die Rk. nullter Ordnung beim NH<sub>3</sub>-Zerfall ist 42,4 kcal u. für die Rk. erster Ordnung beim Phosphinzerfall 25 kcal. Für die Rk. nullter Ordnung beim Phosphinzerfall ist sie 32,2 kcal. (Trans. Faraday Soc. 32. 490—501. Febr. 1936. Cambridge, Lab. of Colloid Science.) SALZER.

**Richard M. Barrer**, *Die Einwirkung von leichtem und schwerem Wasser auf Aluminiumcarbid und auf Calciumphosphid*. Die scheinbare Aktivierungswärme für den Aluminiumcarbidzerfall durch fl. W. beträgt 14 kcal. Die Rk.-Geschwindigkeiten für leichtes u. schweres W. verhalten sich wie 3,9:1 bei 0°. Dies entspricht einer Nullpunktsenergieunterschied von 750 cal. Bei 0° ist kein Tunneleffekt feststellbar. Der Zerfall des Calciumphosphids, der nur mit W.-Dampf, nicht mit fl. W. untersucht werden konnte, wegen der hohen Rk.-Geschwindigkeit, ist bestimmt durch einen

Diffusionsprozeß. Bei konstantem W.-Dampfdruck ist der Temp.-Koeff. sehr klein. Die Zerfallsgeschwindigkeiten in leichtem u. schwerem W. verhalten sich wie die Dampfdrucke von  $H_2O$  u.  $D_2O$ . (Trans. Faraday Soc. 32. 486—90. Febr. 1936. Cambridge, Lab. of Colloid Science.) SALZER.

**J. E. Verschaffelt**, *Das Prinzip von Le Chatelier-Braun*. (Vgl. C. 1934. II. 7.) Vf. zerlegt das Prinzip von LE CHATELIER-BRAUN in ein „Maßigungsgesetz“  $(dz/dx)_A < (dz/dx)_\omega$  u. ein „Anpassungsgesetz“  $(dx/dz)_A > (dx/dz)_\omega$ , wobei  $A$  die Affinität (im Gleichgewicht = 0),  $\omega$  den Fortschrittsgrad der Rk.,  $z$  u.  $x$  zwei voneinander abhängige Zustandsfaktoren (Parameter) bedeuten. Die genannten Ungleichungen gelten nur für stabile Zustände. Sie können verallgemeinert werden, indem man  $A$  durch einen beliebigen Intensitätsfaktor,  $\omega$  durch den entsprechenden Extensitätsfaktor ersetzt. Auch  $x$  kann eine beliebige Größe sein, wenn die Bedingung gewahrt bleibt, daß  $z = \partial U / \partial x$  u. daß  $\partial z / \partial x$  positiv ist. (Wis- en naturkund. Tijdschr. 7. 190—202. 1935.) R. K. MÜLLER.

**J. E. Verschaffelt**, *Betrachtungen über die Affinität*. Die Affinität  $A = dQ / d\omega$  ( $Q'$  = nichtkompensierte Wärme,  $\omega$  = Umsetzungsgrad) wird als Intensitätsfaktor erläutert. Man kann daran denken, durch ihre Konstanthaltung ( $\neq 0$ ) mit Hilfe eines geeigneten elektr. oder magnet. Kraftfeldes einen „Affinostat“ zu konstruieren. Kann man einem System keine bestimmte Affinität zuerkennen, wie dies im allgemeinen der Fall ist, dann tritt eine irreversible Rk. ein, die einem Gleichgewichtszustand ( $A = 0$ ) zustrebt. Dies gilt für rein physikal. (Druck-, Temp.-) Gleichgewichte ebenso wie für physikal.-chem. Vf. gibt einige Beispiele. Im Schwerfeld ist die chem. Affinität in allen Höhenlagen dieselbe, nämlich null. (Wis- en naturkund. Tijdschr. 7. 203—16. 1935.) R. K. MÜLLER.

**Alfred Schulze**, *Über eine besondere Erscheinung bei Umwandlungen, die sich über ein Temperaturgebiet erstrecken*. Bei Unters. von Carbonyl-Ni u. vakuumgeschmolzenem Ni wurde beobachtet, daß ungefähr  $100^\circ$  unterhalb des Beginns der eigentlichen magnet. Umwandlung in dem Verlauf der Eigenschaftskurven plötzliche Änderungen auftreten, die offenbar im Zusammenhang mit der magnet. Umwandlung stehen oder diese in irgendeiner Weise vorbereiten oder einleiten. Auch bei Ni-Legierungen wurde ein gleiches Verh. beobachtet. Ni-Legierungen, bei denen zwischen  $200$  u.  $400^\circ$  keine Umwandlung vorhanden ist, zeigen auch einen u. Verlauf der Eigenschaftskurven. Aus anderen Unters. ist bekannt, daß dieses sonderbare Verh. der physikal. Eigg. auch bei reinem Fe eintritt u. außerdem bei Übergang aus der geordneten in die ungeordnete Atomverteilung bei  $\beta$ -Messing u. bei den intermetall. Verbb. AuCu u. AuCu<sub>3</sub>. (Z. Metallkunde 27. 251—55. Physik. Z. 37. 41—43. 15/1. 1936. Physikal.-Techn. Reichsanstalt.) GOLDBACH.

**Walter Qvist**, *Hydratstudien. II. Natriumacetat*. (I. vgl. C. 1933. II. 2225.) Die Entwässerung des  $NaC_2H_3O_2 \cdot 3H_2O$  erfolgt vollkommen gleichmäßig bis zum Anhydrid ohne Zwischenhydrate, wie Vf. durch Messungen mit dem Tensiometer bestätigt. Übersätt. Na-Acetatlgg. liefern bei schneller Abkühlung auf ca.  $-80^\circ$  ( $CO_2 + \dot{A}$ ) ein klares Glas, das auch bei weiterer Erhaltung der tiefen Temp. in 7 Stdn. keine Krystallisation zeigt, bei darauffolgender Erwärmung aber rasch krystallisiert. Das durch Entwässerung bei Zimmertemp. erhaltene Anhydrid liefert mit W. wieder Trihydrat, jedoch nicht, wenn eine Zwischenerhitzung auf  $80$  (ca. 4 Stdn.)  $85$  ( $1/2$  Std.) oder  $100^\circ$  ( $1/4$  Std.) erfolgt ist; in diesem Falle geht das Anhydrid als solches in Lsg. Einige Stdn. auf über  $200^\circ$  erhitztes, dann plötzlich auf  $-80^\circ$  abgekühltes Anhydrid ergibt bei W.-Aufnahme Trihydrat, es löst sich dagegen als Anhydrid, wenn die Temp. nur  $150^\circ$  betrug oder vor der Abkühlung einige Zeit auf Zimmertemp. gehalten wurde. Dieses Verh. läßt sich durch die von VORLÄNDER u. NOLTE (Ber. dtsh. chem. Ges. 46 [1913]. 3199) gefundene Existenz zweier Modifikationen (I u. II) des Anhydrids (Umwandlungstemp.  $198^\circ$ ) erklären. Vf. nimmt noch ein Na-Acetat III an, das bei W.-Aufnahme in das Trihydrat übergeht. Bei Abkühlung auf  $-80^\circ$  scheint nur I, nicht aber II in III umgewandelt zu werden. Die W.-Aufnahme bei Zimmertemp. erfolgt etwas rascher, wenn Trihydrat gebildet wird, als wenn Anhydrid in Lsg. geht; vermutlich ist der Dampfdruck der gesätt. Lsg. mit Anhydrid als Bodenkörper größer als der des Trihydrats. (Acta Acad. Aboensis math. phys. 9. Nr. 2. 18 Seiten. 1935. Åbo, Akademie, Inst. f. chem. Technologie.) R. K. MÜLLER.

**W. W. Ipatjew** und **W. G. Tronew**, *Über den Mechanismus der Verdrängung von Edelmetallen aus Lösungen ihrer Salze durch Wasserstoff unter Druck. I. Die Verdrängung des Palladiums aus Lösungen des Palladiumchlorürs*. Gekürzte Wiedergabe

der C. 1936. I. 1790 referierten Arbeit. (C. R. Acad. Sci., U. R. S. S. [russ.: Doklady Akademii Nauk S. S. S. R.] 1935. I. 622—26. Moskau.) KLEVER.

**W. W. Ipatjew und W. G. Tronew**, *Über den Mechanismus der Verdrängung von Edelmetallen aus Lösungen ihrer Salze durch Wasserstoff unter Druck. II. Verdrängung von Edelmetallen aus Lösungen von  $H_2PtCl_6$ ,  $H_2IrCl_6$ ,  $Na_2IrCl_6$  und  $Na_3RhCl_6$ .* (I. vgl. vorst. Ref.) Über die Verdrängung des Pt aus  $H_2PtCl_6$  vgl. C. 1936. I. 1790. — Sowohl  $H_2IrCl_6$  als auch  $Na_2IrCl_6$ -Lsgg. wandeln sich unter der Einw. von  $H_2$  bei Zimmer-temp. langsam in  $H_2IrCl_6$  bzw.  $Na_2IrCl_6$  um. Schneller vollzieht sich die Umwandlung bei 25° u. hohem  $H_2$ -Druck. Metall. Ir wird mit merklicher Geschwindigkeit erst bei Temp. über 50° u. hohen Drucken erhalten. — Aus einer 0,1-n.  $Na_3RhCl_6$ -Lsg. läßt sich unter entsprechenden Bedingungen metall. Rh bedeutend schneller abscheiden als Pt u. Ir unter den gleichen Bedingungen. So wurde bei einem  $H_2$ -Druck von 100 at u. auch bei Atmosphärendruck eine quantitative Abscheidung von Rh bei 25° u. einer Rührgeschwindigkeit von 500—1000 Umdrehungen in der Minute erzielt. (C. R. Acad. Sci., U. R. S. S. [russ.: Doklady Akademii Nauk S. S. S. R.] 1935. I. 627—32. Moskau, Akad. d. Wissenschaften, Inst. f. allg. u. anorgan. Chemie.) KLEVER.

**P. P. Kozakewitch**, *Das Phänomen des Aussalzeffektes in nichtwässrigen Lösungen.* Vf. untersucht die Erscheinungen der „Aussalzwirkg.“ u. bestimmt zu dem Zweck die Verteilungsgleichgewichte. Als Lösungsmm. werden Methylalkohol u. Vaselineöl genommen. Einige Verss. werden mit A. ausgeführt. Als Salze werden LiCl, LiBr, LiJ·2 H<sub>2</sub>O, NaBr, NaJ, KJ, CaCl<sub>2</sub>, CoCl<sub>2</sub>, HgCl<sub>2</sub>, HgBr<sub>2</sub> u. CdJ<sub>2</sub> gewählt u. die Aussalzwirkg. bei Campher, Naphthalin, CCl<sub>4</sub>, CHCl<sub>3</sub> u. Diäthylamin verfolgt. Es wird festgestellt, daß bei Abwesenheit der Salze die polaren Moleküle wie CHCl<sub>3</sub>, Diäthylamin u. Campher in der alkoh. Schicht bleiben, während der Verteilungskoeff. bei CCl<sub>4</sub> u. Naphthalin annähernd Eins ist. Der Verteilungskoeff. ist sowohl in salzfreien, wie in salzhaltigen Lsgg. prakt. unabhängig von der Konz. des Nichtelektrolyten u. hängt nur von der Menge des zugesetzten Salzes ab. Die thermodynam. Aktivität  $f_m$  (bezogen auf gleiche Mengen Lösungsm.) der Nichtelektrolyte wird durch den Zusatz der Salze fast in derselben Weise vergrößert wie in W. Die Unters.-Ergebnisse sind für die einzelnen Nichtelektrolyte graph. u. tabellar. wiedergegeben. Es zeigt sich, daß die Gleichung von SETCHENOW für die meisten untersuchten Alkalihalogenide Gültigkeit besitzt. Aus den für die Aussalzwirkg. erhaltenen Kurven, die eine Abhängigkeit von der Struktur der Ionen aufweisen, lassen sich Schlüsse auf die Wirkg. der nichtdissoziierten Salzmoleküle ziehen. Im Falle der Alkalihalogenide u. für unendlich verd. Lsgg. ergibt sich für das Lösungsm. aus diesen Messungen der gleiche Zustand wie aus kinet. Messungen u. aus theoret. Berechnungen. Es ist wahrscheinlich, daß die Ionen nur auf eine monomolekulare Schicht des Methylalkohols eine elektrost. Wirkg. ausüben. Weiter ergibt sich, daß die Koordinationszahl von Li<sup>+</sup> in bezug auf Methylalkohol 3, für Na<sup>+</sup> 4 u. für Cl<sup>-</sup>, Br<sup>-</sup> u. J<sup>-</sup> 6 ist. Es wird angenommen, daß das anomale Verh. von HgCl<sub>2</sub> u. CdJ<sub>2</sub> bei Campher auf Bldg. von Molekülverb., wie C<sub>10</sub>H<sub>16</sub>O + CdJ<sub>2</sub> u. C<sub>10</sub>H<sub>16</sub>O + HgCl<sub>2</sub> zurückzuführen ist. Die Anomalien beim Naphthalin werden auf eine Gleichgewichtseinstellung entsprechend der Gleichung (CH<sub>3</sub>OH)<sub>x</sub>·Salz<sub>y</sub> + z C<sub>10</sub>H<sub>8</sub> ⇌ (C<sub>10</sub>H<sub>8</sub>)<sub>z</sub>·Salz<sub>y</sub> + x CH<sub>3</sub>OH zurückgeführt. (Bull. Soc. chim. France [5] 2. 1631—55. 1935. Charkow, U. R. S. S., Lab. de chimie générale de l'Inst. des Ingenieurs-économistes, Lab. de Chimie-physique de l'Inst. de Chimie.) GAEDE.

**M. M. Jarlykow**, *Der Gleichgewichtszustand der Löslichkeit der Systeme KCl-H<sub>2</sub>O-NH<sub>4</sub>Cl und NaCl-H<sub>2</sub>O-NH<sub>4</sub>Cl.* Die Löslichkeitsunterss. der beiden Systeme u. der einzelnen Komponenten in reinem W. wurden im Temp.-Gebiet von -10 bis 90° durchgeführt. Die erhaltenen Löslichkeitswerte, sowie die ermittelten D.D. der gesätt. Lsgg. u. der Gleichgewichtssysteme sind in Form von Tabellen wiedergegeben. (Chem. J. Ser. B. J. angew. Chem. [russ.: Chimitscheski Shurnal. Sser. B. Shurnal prikladnoi Chimii] 7. 902—05.) KLEVER.

**A. J. Saslawsky, J. L. Ettinger und E. A. Eserowa**, *Gemeinsame Löslichkeit der Aluminium-, Natrium-, Kalium- und Eisennitrate im Wasser in Gegenwart von Salpetersäure.* II. (I. vgl. C. 1935. II. 3078.) In Fortsetzung der früheren Arbeit untersuchen Vff. das quaternäre System Al(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>-HNO<sub>3</sub>-NaNO<sub>3</sub>-H<sub>2</sub>O bei 0 u. 20°. Es werden weder chem. Verb. noch Mischkristalle gefunden. Als feste Phasen sind vorhanden: Al(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>·9 H<sub>2</sub>O, Al(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>·8 H<sub>2</sub>O, Al(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>·6 H<sub>2</sub>O u. NaNO<sub>3</sub>. Es werden die Umwandlungspunkte für die 3 Hydrate des Al(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub> festgestellt. (Z. anorg. allg. Chem. 225. 305—11. 28/12. 1935. Leningrad, Staatl. Inst. f. angewandte Chem.) GAEDE.

**I. I. Rabi**, *Die neue kinetische Theorie der Gase*. Vf. berichtet über die experimentelle Bestätigung einiger Resultate der neuen kinet. Gastheorie durch die Verwendung der Molekularstrahlmethode zur Messung der mittleren freien Weglänge u. des wirksamen Stoßquerschnitts. Die mittlere freie Weglänge (bei 1 mm Hg) u. der daraus berechnete wirksame Stoßquerschnitt der Alkalimetalle in  $H_2$ ,  $D_2$ , He, Ne u. Ar werden tabellar. wiedergegeben. (Rev. sci. Instruments [N. S.] 6. 251—53. 1935. Columbia Univ.)

GEHLEN.

**M. L. Spealman** und **W. H. Rodebush**, *Die Reaktionen einiger Stickstoffoxyde mit atomarem Sauerstoff und Stickstoff*. Wird  $NO_2$  in einen  $O_2$ -Strom geleitet, der durch elektrodenlose Entladungen teilweise dissoziiert ist, so tritt ein charakterist.  $O_2$ -Nachleuchten auf, dessen Stärke anfangs mit der Menge des zugeführten  $NO_2$  zunimmt, bei Zusatz von noch mehr  $NO_2$  aber plötzlich verschwindet unter beträchtlicher Wärmetentw. an der Mischstelle der beiden Gase. Die Rk., die dabei eintritt, ist: 1.  $NO_2 + O = NO + O_2$ . Sie verläuft bei 40° mit einer Wahrscheinlichkeit von  $10^{-5}$  pro Stoß. — Das  $O_2$ -Nachleuchten tritt auch auf, wenn NO zu teilweise dissoziiertem, reinem  $O_2$  geleitet wird. Die Intensität des Nachleuchtens steigt mit wachsender  $O_2$ -Dissoziation u. mit äquivalent zunehmendem NO-Geh. Das Nachleuchten wird durch die langsamer als die Rk. 1 verlaufende Rk. 2,  $NO + O = NO_2$ , verursacht, die vermutlich durch Dreierstöße zustande kommt. Werden also geringe Mengen von  $NO_2$  zu teilweise dissoziiertem  $O_2$  geleitet, so wird zuerst rasch nach Rk. 1 NO gebildet, das dann anschließend langsam nach Rk. 2 unter Nachleuchten weiter reagiert. Wird ein Überschuß an  $NO_2$  genommen, so werden alle O-Atome nach Rk. 1 verbraucht u. es tritt kein Nachleuchten auf. — Bei Einw. geringer Mengen von NO oder  $NO_2$  auf akt.  $N_2$  verblaßt das charakterist. Nachleuchten u. nur ein schwach bläuliches Leuchten bleibt bestehen. Mit größeren Mengen von Stickoxyden tritt das typ.  $O_2$ -Nachleuchten auf, noch größere Mengen von  $NO_2$  bringen auch dieses Leuchten zu Verschwinden, während weitere NO-Mengen keine Änderung hervorrufen. Mit feuchtem  $N_2$  (hohe Konz. der N-Atome) u. NO oder  $NO_2$  wird eine beträchtliche Warmemenge entwickelt. Die bei den Vers. mit akt. N eintretenden Rkk. 3,  $N + NO = N_2 + O$ , u. 4,  $N + NO_2 = 2NO$ , verlaufen mit Größenordnungsmäßig derselben Geschwindigkeit wie die Rk. von  $NO_2$  mit O-Atomen. Die Analyse der Rk.-Prodd. der Rk. von  $NO_2$  mit atomarem  $N_2$  u.  $O_2$  wird dazu verwendet, um den Betrag der prozentuellen Dissoziation des  $N_2$  oder  $O_2$  zu bestimmen. Die Diskussion der Bedingungen für das Verschwinden des Nachleuchtens führt Vf. zu der Annahme, daß das  $O_2$ -Nachleuchten auf Rk. 2 zurückzuführen ist u. daß ein nicht nachleuchtendes  $N_2$ - $O_2$ -Gemisch als Folge der Rkk. 3 u. 4 keine Stickoxyde enthält. (J. Amer. chem. Soc. 57. 1474—76. 1935. Urbana, Univ. of Illinois, Chem. Lab.)

GEHLEN.

**A. E. Malinowski** und **D. W. Maljar**, *Untersuchung der Zündung eines Gemisches von Methan und Luft durch einen glühenden Draht und Einfluß des elektrischen Feldes auf die Zündgeschwindigkeit*. Es wird die Zündung der Gemische von Methan u. Acetylen mit Luft mittels glühenden Drahtes untersucht. Acetylgemische mit Luft (20%) entzünden sich bei 400°, Methan-Luftmischungen (10%) bei 750°. Die Zeit vom Rotglutzustand des Drahtes bis zum Beginn der Explosion beträgt etwa 5—10 Sek. Angelegte negative Spannung (—3000 V/cm) verkleinert diese Zeitspanne, positive Spannung (+3000 V/cm) vergrößert sie; in 80% der Fälle bleibt die Verbrennung sogar ganz aus. Bei der katalyt. Verbrennung an der Drahtoberfläche, die mit Explosion endet, wird der Draht negativ geladen. (J. techn. Physik [russ.: Shurnal technitscheskoj Fiziki] 5. 1260—69. 1935.)

SCHACHOWSKOY.

**Susumu Miyamoto**, *Heterogene chemische Reaktionen in der stillen elektrischen Entladung*. XIII. Reaktionen zwischen Wasserstoff und festen anorganischen Verbindungen. (XII. vgl. C. 1935. I. 1016.) Vf. stellt fest, daß  $H_2$  in einem Entladungsrohr durch stille elektr. Entladung reduzierend wirkt. Er beobachtet folgende Rkk.:  $H_2Se(Te)O_3 \rightarrow [Se(Te)H_2] \rightarrow Se(Te); H_2Se(Te)O_4 \rightarrow H_2Se(Te)O_3 + Se(Te); Na_2SeO_4 \rightarrow Na_2SeO_3 + Se; K_2S_2O_3 \rightarrow K_2SO_3 + H_2S + S; Ag_2CO_3 \rightarrow Ag + CO_2; LiClO_3 \rightarrow LiCl; NaBrO_3 \rightarrow NaBr$ . (Bull. chem. Soc. Japan 10. 199—204. 1935. Hiroshima Univ., Laborat. of Physical Chem. [Orig.: engl.]

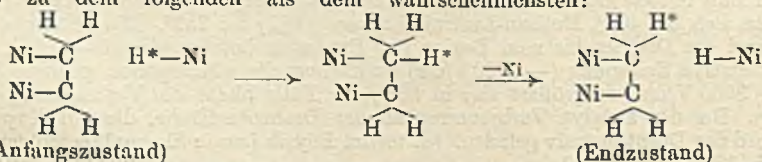
LECKE.

**H. H. Storch**, *Aktivität und Aktivierungsenergie bei der heterogenen Katalyse von Gasreaktionen*. In der Gleichung  $k = A \cdot e^{-E/RT}$  ( $k$  = Geschwindigkeitskonstante,  $A$  = Aktivitätskonstante,  $E$  = Aktivierungsenergie) können  $A$  u.  $E$  bei einer Anzahl heterogener katalyt. Rkk. durch die Gleichung  $A = C_0 \cdot e^{cE}$  ( $C_0$  u.  $c$  sind Konstanten) miteinander in Beziehung gesetzt werden. Diese Beziehung wird an Hand der Experi-

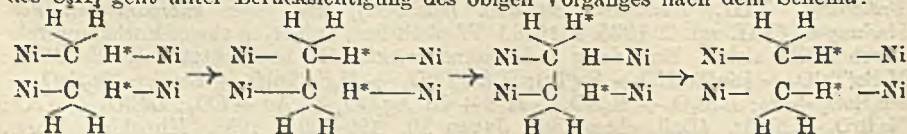
mente von PALMER u. CONSTABLE (C. 1925. II. 260. 881; 1927. I. 1119, Dehydrierung verschiedener Alkohole durch Kupferkatalysatoren), DOHSE u. Mitarbeiter (C. 1929. II. 2293; 1930. I. 2840; II. 688, Dehydratation verschiedener Alkohole durch Bauxit, Dehydrierung von  $\text{CH}_3\text{OH}$  durch  $\text{ZnO}$ ) u. der Unterss. über die Zers. von  $\text{N}_2\text{O}$  durch verschiedene Metalloxyde von SCHWAB u. SCHULTES (C. 1930. II. 3112) u. von HÜTTIG, NOVÁK-SCHREIBER u. KITTEL (C. 1935. I. 2486) diskutiert. Faktoren, welche die Beziehung bestimmen könnten, werden besprochen. (J. Amer. chem. Soc. 57. 1395—98. 1935. Pittsburgh, Pa., Experim. Stat., U. S. Bur. of Mines.) GEHLEN.

**Jules Guéron und André Lalande**, *Dissoziation des Antimonhydrids: Beispiel für eine heterogene autokatalytische Reaktion*. Vff. machen darauf aufmerksam, daß es bei kinet. Unterss. nicht genügt, für die Rk.-Geschwindigkeit eine Gleichung aufzustellen, welche die experimentellen Ergebnisse richtig wiedergibt, sondern man muß, soweit das möglich ist, darüber hinaus zeigen, daß jede andere Gleichung, die einem wahrscheinlichen Rk.-Mechanismus entspricht, mit den Vers.-Ergebnissen nicht übereinstimmt. Unter Berücksichtigung dieses Gesichtspunktes diskutieren Vff. verschiedene mögliche Rk.-Mechanismen der Dissoziation von  $\text{SbH}_3$  an Hand der Vers.-Ergebnisse von STOCK u. Mitarbeitern (C. 1904. I. 987. 988; 1908. I. 2079) u. unter Benutzung der kinet. Analyse von BODENSTEIN (C. 1904. II. 633; 1905. I. 495; 1907. I. 693) als Ausgangspunkt. Die katalyt. u. auch die autokatalyt. Rk. verlaufen in der adsorbierten Phase unimolekular, wobei die Adsorption einer von LANGMUIR aufgestellten Gleichung folgt. Es wird für die Rk.-Geschwindigkeit der  $\text{SbH}_3$ -Dissoziation eine Gleichung aufgestellt, welche den autokatalyt. Rk.-Verlauf befriedigend wiedergibt. Eine Gleichung derselben Form aber mit anderen Konstanten gibt zwar mit den Vers.-Ergebnissen eine bessere zahlenmäßige Übereinstimmung, doch sind die Konstanten dieser Gleichung mit einem rein katalyt. Rk.-Verlauf nicht vereinbar. (Bull. Soc. chim. France [5] 2. 2240—58. Dez. 1935. Sorbonne, Lab. de Chimie Minérale et de Chimie A.) GEHLEN.

**Juro Horiuti und M. Polanyi**, *Austauschreaktionen des Wasserstoffs an metallischen Katalysatoren*. Die Vff. verfolgen den Ersatz der Wasserstoffatome in Bzl. u. in  $\text{C}_2\text{H}_4$  in Ggw. von Katalysatoren (Pt-Schwarz u. akt. Ni) durch Behandlung dieser Verb. mit schwerem W. (2,7%  $\text{D}_2$ ) bei Zimmertemp. bis 200°. Die Ergebnisse der experimentellen Unterss. (vgl. C. 1934. II. 2787) zeigen, daß bei Zimmertemp. kein nennenswerter Austausch erfolgt, bei 80° wird im Falle des  $\text{C}_2\text{H}_4$  nach 27 Stdn. ein Gleichgewichtszustand erreicht, während die Rk. mit Bzl. ungleich langsamer verläuft. Bei 200° stellt sich das Gleichgewicht bereits nach 2 Stdn. ein. Der Austausch von H-Atomen zwischen  $\text{C}_2\text{H}_4$  u. Bzl. vollzieht sich sehr langsam unter den gleichen Bedingungen; das  $\text{C}_2\text{H}_4$  enthielt nach 20 Stdn. erst 0,27%  $\text{D}_2$  gegenüber dem berechneten Gleichgewichtswert von 1,8%. — Die Diskussion ihrer Ergebnisse führt die Vff. zu der Auffassung, daß die Austauschrk. im Falle der Einw. von  $\text{H}_2$  (vgl. C. 1935. II. 963) anders verläuft als bei Anwesenheit von W. Die krit. Betrachtung der möglichen Rk.-Schemen führt zu dem folgenden als dem wahrscheinlichsten:



der Rk.-Vorlauf ist in entsprechender Weise auf das Bzl. zu übertragen. Die Hydrierung des  $\text{C}_2\text{H}_4$  geht unter Berücksichtigung des obigen Vorganges nach dem Schema:



vonstatten. (Trans. Faraday Soc. 30. 1164—72. Manchester, Univ.) WEIBKE.

**Willy Maassen**, *Ultraschallwellen*. Allgemeinverständlicher Aufsatz über Erzeugung, Eig. u. Anwendung von Ultraschallwellen. (Umschau Wiss. Techn. 40. 122—25. 16/2. 1936.) SKALIKS.

## A. Aufbau der Materie.

**V. G. Nevezgliadov**, *Verallgemeinerung der Diracschen Methode zur Ermittlung der Energieniveaus eines Systems mittels Permutationen als Operatoren für den Fall mehrfacher Ausgangsniveaus*. Die von DIRAC angegebene Formel für den Operator der Störungsenergie, die sich auf den Fall eines Systems gleicher Teilchen bezieht, wird für den Fall erweitert, daß außer der Permutationsentartung noch eine weitere Entartung vorliegt. (C. R. [Doklady] Acad. Sci. U. R. S. S. [N. S.] 1935. III. 347—50. Leningrad, Physikal.-Techn. Inst.)

HENNEBERG.

**D. M. Wolkow**, *Eine exakte Lösung der Diracgleichung für flache Wellen bestimmter Frequenz*. (C. R. Acad. Sci., U. R. S. S. [russ.: Doklady Akademii Nauk S. S. S. R.] 1935. I. 605—10. Leningrad, Univ.)

KLEVER.

**Felix Joachim Wisniewski**, *Bemerkung zur Theorie der Bewegung zweier elektrisch geladener Teilchen*. Die vom Vf. angegebene verallgemeinerte Mechanik wird auf die Bewegung zweier geladener elektr. Teilchen, die gleichzeitig ein magnet. Moment besitzen, angewandt. Zwei Teilchen gleicher Ladung stoßen in großer Entfernung ab, bei sehr kleiner Entfernung dagegen können sie eine Einheit bilden. Die Dimension besitzt eine obere Grenze, die nicht überschritten werden kann. Man kann dies als Bild für Kerne ansehen, die aus Teilchen gleicher Ladung bestehen. (Acta physico-polon. 3. 329—41.)

GÖSSLER.

**W. N. Bond**, *Das Verhältnis 136/137 in der Atomphysik*. Vf. zeigt, daß seine frühere Hypothese, wonach einige oder alle  $e/m$ -Bestst. in Wirklichkeit das 136/137-fache des EDDINGTONSchen Wertes  $1,7703 \cdot 10^7$  elmg.-Einh. ergeben, mit den neuesten  $e/m$ -Messungen sehr genau übereinstimmt. Denn diese liefern den Mittelwert  $e/m = (1,7576_4 \pm 0,0002) \cdot 10^7$ , während aus dem vorigen Werte durch Multiplikation mit 136/137 ein  $e/m = (1,7574 \pm 0,00014) \cdot 10^7$  folgt. Mit EDDINGTONS (C. 1934. II. 1259) Werten  $h c/2 \pi^2 e = 137$  u.  $M/m = 1847,6$  ergibt sich die Elementarladung  $e = (4,7759 \pm 0,0004_3) \cdot 10^{-10}$  elst. Einh. Dies ist angenähert das 136/137-fache des aus Röntgenmessungen an Kristallen gefundenen Wertes  $4,806 \pm 0,003$ . Vf. vermutet, daß diese Verhältnisse (u. gleichzeitig die Diskrepanz zwischen den beiden Methoden zur Best. der Elementarladung oder der Röntgenwellenlängen) auf einer unrichtigen gedanklichen Aufteilung des Atoms in gewisse Einzelmassen u. -ladungen beruhen könnten. (Nature, London 135. 825. 1935. Univ. of Reading, Dep. of Phys.)

ZEISE.

**L. Isakov**, *Ein System der Massen leichter Atome, das nur aus Kernreaktionen abgeleitet ist*. II. (I. vgl. C. 1936. I. 2686.) Aus seinen in I. angegebenen physikal. Atomgewichten leitet Vf. unter Benutzung des Verhältnisses 1,00027 der chem. (O = 16) zur physikal. ( $O^{16} = 16$ ) Skala u. der bekannten Mischungsverhältnisse der Isotopen die chem. Atomgewichte ab. Er erhält H = 1,00778; He = 4,00181 in Übereinstimmung mit den anerkannten Werten. Weiterhin wird die bis  $B^{11}$  reichende Aufstellung der Atomgewichte nach schwereren Elementen ergänzt; allerdings ist die Zahl der verfügbaren Rkk. u. daher die erzielbare Genauigkeit nicht mehr so groß wie bei den leichten Elementen. (C. R. [Doklady] Acad. Sci. U. R. S. S. [N. S.] 1935. IV. 141—44. Leningrad, Opt. Inst.)

HENNEBERG.

**E. Rüdhardt** und **A. Sommerfeld**, *Die Entdeckung des Neutrons und der künstlichen Radioaktivität*. Die neuen Entdeckungen u. ihre voraussichtliche Bedeutung für die Strahlentherapie werden geschildert. (Münch. Med. Wschr. 83. 28—30. 3/1. 1936. München.)

SKALIKS.

**Oscar d'Agostino** und **Emilio Segrè**, *In Thorium und in Uran durch Bombardement mit Neutronen hervorgerufene Radioaktivität*. (Vgl. C. 1935. II. 2491.) Bei der Beschießung von Th mit langsamen Neutronen nach Abtrennung der natürlichen Zers.-Prodd. werden zwei Aktivitäten (ca. 1' u. 24') erhalten, die beide gegen Einw. H-haltiger Substanzen empfindlich sind; die näher untersuchte Aktivität 24' muß einem neuen radioakt. Th-Isotopen zugeschrieben werden. Unter gleichen Bedingungen zeigt U mindestens 3 Aktivitäten genügend bekannter Periode u. 2 von längerer, bisher nicht bestimmter Periode. Die Aktivitäten 10'', 13' u. 100' können als von einem gemeinsamen Primärprod. ausgehende Kettenprodd. angesehen werden, während die Aktivität 40'' offenbar einem anderen Primärprod. zugehört. Auf chem. Wege wird gezeigt, daß die Aktivitäten 13' u. 100' keinem Element mit einer Ordnungszahl zwischen 80 u. 92 zugeschrieben werden können. Es ergibt sich die Wahrscheinlichkeit, daß die Aktivitäten Transuranelementen mit den Ordnungszahlen 93 u. 94 u. dem At.-Gew. 239 entsprechen. (Gazz. chim. ital. 65. 1088—98. 1935. Rom, Univ., Physik. Inst.) R. K. MÜ.

**Edwin Mc Millan**, *Die Erzeugung von Röntgenstrahlung durch sehr schnelle Elektronen*. Die von akt. P ( $P^{32}$ ) emittierten  $\beta$ -Teilchen (maximale Energie 1,8 mV) liefern bei der Bremsung in Paraffin, Al u. Pb eine Strahlung, deren Intensität (durch ein Elektroskop gemessen) im Falle des Pb ca. 1 Quant je 25  $\beta$ -Teilchen entspricht. Im Falle des Al u. Paraffins beträgt die Intensität der Strahlung nur  $1/6$  bzw.  $1/12$  von derjenigen in Pb. Somit ist die Intensität der Atomzahl proportional, im Einklange mit der theoret. Voraussage von BETHE u. HEITLER (C. 1934. II. 3720). — Durch Beschießung mit Deuteronen aktiviertes Cl liefert einen akt. Körper mit sehr energie-reichen  $\beta$ -Teilchen (4,5 mV), jedoch im Gegensatz zu P gleichzeitig auch  $\gamma$ -Strahlen, so daß die Unters. der Sekundärstrahlung erschwert wird. Diese ist 2—3-mal intensiver u. erheblich härter als die von den  $\beta$ -Teilchen des P erzeugte Strahlung. (Physic. Rev. [2] 47. 801. 1935. Univ. of California.) ZEISE.

**Simone Pranchetti**, *Über die bei der Zertrümmerung von  ${}^9\text{Be}$  mit  $\alpha$ -Strahlen ausgesandte  $\gamma$ -Strahlung*. Vf. untersucht die bei Einw. von  $\alpha$ -Teilchen aus Po auf Be auftretende  $\gamma$ -Strahlung. Die Anregungskurve der  $\gamma$ -Strahlen in Abhängigkeit von der Reichweite der  $\alpha$ -Teilchen wird experimentell bestimmt. Es ergibt sich weitgehende Übereinstimmung mit der Kurve der Neutronen. Vf. nimmt an, daß die  $\gamma$ -Strahlen von dem bei der Rk.  ${}^9\text{Be} + {}^4\text{He} \rightarrow {}^{12}\text{C} + {}^1_0\text{n}$  entstehenden  ${}^{12}\text{C}$  ausgesandt werden. (Nuovo Cimento [N. S.] 12. 516—21. 1935. Arcetri.) R. K. MÜLLER.

**H. Zanstra**, *Evidenz für Supernovae als Erzeuger kosmischer Strahlung*. Nach BAADE u. ZWICKY (C. 1935. I. 194. 519) werden die Supernovae als Erzeuger kosm. Strahlung betrachtet. Bei einem Supernovaausbruch wird ein erheblicher Teil der Sternmasse in Energie umgewandelt. Es wird gezeigt, daß diese Energie genügen würde, um die beobachtete Intensität der kosm. Strahlung der Größenordnung nach zu erklären. Es wird ferner darauf hingewiesen, daß die Teilchen der kosm. Strahlung später auf der Erde beobachtet werden als das Lichtsignal des Ausbruchs. Vff. zeigen, daß dieser Zeitunterschied zu einem beobachtbaren Effekt führt, falls ein erheblicher Teil der Strahlung aus Protonen besteht, u. daß die bisherigen Beobachtungen günstig für die Hypothese sind. Auch die galakt. Supernovae lassen einen beobachtbaren Effekt erwarten, aber wegen der kleineren Energie der ankommenden Strahlen muß sich dieser auf die obere Atmosphäre u. auf hohe magnet. Breiten beschränken. (Naturwiss. 23. 867—68. 20/12. 1935. Amsterdam, Univ.) G. SCHMIDT.

**B. Milianczuk**, *Über den Einfluß des magnetischen Feldes auf den Comptoneffekt*. Die Unters. über den Einfluß des magnet. Feldes auf den COMPTON-Effekt wurde von BOTHE mit negativem Erfolg unternommen. Er hat gezeigt, daß ein Feld von 20 000 Gauss nicht imstande ist, die Intensität noch die Wellenlänge merklich zu ändern. Vf. gibt eine theoret. Unters., wieweit die Wellenlänge u. die Intensität der COMPTONschen Streustrahlung durch das magnet. Feld beeinflusst wird. Dabei ergibt sich, daß für die prakt. erreichbaren Feldstärken die Intensität der COMPTON-Linien von der Feldstärke unabhängig ist u. der Intensität der Linien im verschwindenden magnet. Felde gleich ist. Auch wird die Intensität vom magnet. Feld nicht beeinflusst, in voller Übereinstimmung mit BOTHEs Versuchsergebnis. Das Elektron verhält sich im magnet. Feld in bezug auf die COMPTON-Streuung so, als ob es frei wäre. Als Grund hierfür kann man angeben, daß das Elektron im magnet. Feld noch eine von demselben unbeeinflusste Bewegungsrichtung besitzt. Dabei ist die Wahrscheinlichkeit der Emission u. Absorption gleich Null. (Acta phys. polon. 3. 133—42. Lwów, Univ. Inst. f. theoret. Physik.) GÖSSLER.

**W. Scharwächter**, *Streuung von Röntgenstrahlen an Leitungselektronen*. Kurzer Sitzungsbericht. — Der Einfluß der Leitungselektronen auf das Streuvermögen der Metalle liegt bei sehr kleinen Streuwinkeln u. fällt für die kohärente Strahlung vor den ersten Interferenzring, so daß nur die Beobachtung des inkohärenten Streuuntergrundes Erfolg verspricht. Es wurden deshalb Verss. an sehr reinem Be (97,97%) gemacht u. die experimentelle Winkelabhängigkeit der inkohärenten Streustrahlung verglichen mit der für neutrales Be u. der für  $\text{Be}^{++}$  einschließlich der beiden freien Leitungselektronen berechneten. Die beiden letzteren dürfen nach einer Rechnung von DEBYE nicht als völlig frei angenommen werden; ihr Beitrag ist beim Winkel 0 ebenfalls 0 u. steigt erst allmählich auf den vollen Betrag. Die Experimente sind mit der DEBYESchen Rechnung in guter Übereinstimmung. (Physik. Z. 27. 145—46. 1/3. 1936. Leipzig, Physik. Inst. d. Univ.) BÜSSEM.

**G. Thomer**, *Streuung von Röntgenstrahlen an neonähnlichen Molekülen*. Kurzer Sitzungsbericht. — Um den Einfluß verschiedener Ladungsverteilung auf das Streubild



zu untersuchen, wurden die Streukurven (Intensität als Funktion des Winkels) bei Ne, H<sub>2</sub>O, NH<sub>3</sub> u. CH<sub>4</sub> gemessen, die alle die Gesamtelektronenzahl 10 haben. Die Kurven zeigen mit zunehmender H-Zahl immer steileren Abfall entsprechend der Auflockerung der Ladungswolke, die bedingt ist zunächst durch die Anwesenheit der H-Kerne u. die kleinere Ladung des Zentralkerns. Bei großen Winkeln, wo die inkohärente Streuung überwiegt, streben die Kurven demselben Grenzwert zu. Zur theoret. Darst. kann man in guter Näherung die Moleküle als einatomig-kugelsymmetr. behandeln u. den Einfluß der H-Kerne in besonderer Weise berücksichtigen. (Physik. Z. 27. 145. 1/3. 1936. Leipzig, Phys. Inst. d. Univ.) BÜSSEM.

**L. H. Martin, J. C. Bower und T. H. Laby, Augereffekt im Argon.** Alle bisherigen Messungen der Quantenausbeute an charakterist. Strahlung zeigen erhebliche Differenzen. Vf. untersuchen deshalb noch einmal die K-Ausbeute an Ar, die Verss. werden mit einer Wilsonkammer ausgeführt, die eingehend beschrieben wird. Die charakterist. Strahlung von Cu, Mo u. W dient als erregende charakterist. Strahlung. Der Wert der K-Ausbeute ist unabhängig von der erregenden Wellenlänge. Die Berechnung der K-Ausbeute an Argon ergibt einen Wert von 0,077. (Proc. Roy. Soc., London. Ser. A. 148. 40—46. 1935. Melbourne.) GÖSSLER.

**H. R. Robinson, Augereffekt und verbotene Übergänge.** Die AUGER-Elektronen in Atomen, denen ein Elektron der K-Schale entrissen worden ist u. in denen Wechselwrgg. zwischen dieser u. der L-Schale zur Emission jener Elektronen führen, lassen sich in 3 Typen gruppieren, deren relative Intensitäten nach quantenmechan. Berechnungen von BURHOP (C. 1936. I. 2503) im Einklang mit neueren Messungen des Vf. stehen. Einer dieser Übergänge ( $L \rightarrow K$ ) ist nach den bekannten Auswahlregeln für die zu RÖNTGEN-Linien führenden Übergänge verboten. Dies zeigt einen grundlegenden Unterschied zwischen den Elementarprozessen beim AUGER-Effekt u. bei der Emission von Photoelektronen zweiter Art (Erzeugung u. innere Absorption von charakterist. RÖNTGEN-Strahlung des Atoms). (Nature, London 135. 826. 1935. London, Univ., Queen Mary College.) ZEISE.

**Frederick R. Hirsh jr., Verstärkung der Röntgenstrahlsatelliten durch den Augereffekt.** Vf. beobachtet starke Intensitätsanomalien für die Satelliten  $L\beta_1'$  u.  $L\beta_1''$ , die hervorgerufen werden durch den AUGER-Effekt. Nach der Theorie von COSTER-KRONIG (C. 1935. I. 2135) lassen sich diese Erscheinungen durch strahlungslosen Übergang  $L_1 \rightarrow L_{11}$  bei gleichzeitiger Entfernung eines Außenelektrons erklären. Dieser Übergang bewirkt die hohe Intensität der Satelliten in gewissen Gebieten des natürlichen Systems. (Physic. Rev. [2] 48. 776—77. 1/11. 1935. Ithaca, Cornell Univ.) GÖSSLER.

**F. R. Hirsh jr., Die relative Energie der  $L\alpha$ -Satelliten, angeregt durch Kathodenstrahlen für die Atomnummern 47 bis 52.** Vf. untersucht mit einem SIEGBAHN-Vakuum-spektrographen auf Eastman IV—O-Platten die relative Intensität der  $L\alpha$ -Satelliten für die Elemente Ag (47) bis Te (52). Die Elemente Zr (40) bis Ag (47) sind von HIRSH u. RICHTMYER bereits untersucht. Es zeigt sich, daß die relative Energie der Satelliten schnell abnimmt mit wachsender Atomnummer. Die Ergebnisse sind in guter Übereinstimmung mit der Theorie von COSTER u. KRONIG (C. 1935. I. 2135). (Physic. Rev. [2] 48. 722—24. 1/11. 1935. Cornell Univ.) GÖSSLER.

**Folke Tyrén, Wellenlängenbestimmungen der L-Serie an den Elementen 29 Cu bis 26 Fe.** Für die L-Serie der Elemente 30 Zn bis 23 V liegt bereits ein umfangreiches Material vor, doch ist die Genauigkeit noch nicht sehr groß. Vf. versucht für die Elemente 29 Cu bis 26 Fe zuverlässige, absolute Wellenlängenangaben zu machen. Die Unters. wurde nach der von SÖDERMANN beschriebenen „kombinierten Methode“ ausgeführt u. bringt insofern etwas Neues, als die Wellenlängenbest. auf wasserstoffähnliche opt. Linien bezogen sind, die zusammen mit den Röntgenlinien auf derselben Platte aufgenommen sind. Ein Hochvakuum-spektrometer mit einem Konkavgitter von 5 m Krümmungsradius u. 1152 Teilstrichen pro mm wird beschrieben. Die Wellenlängen der Linien der L-Serie von Cu, Ni, Co u. Fe werden angegeben. Außerdem werden noch die Wellenlängen einiger opt. Linien von B IV, C V, N VI u. O VII ermittelt. (Z. Physik 98. 768—74. 3/2. 1936. Upsala, Univ. Phys. Inst.) GÖSSLER.

\* **Karl F. Herzfeld und Maria Goeppert-Mayer, Zur Theorie der Dispersion.** I. Bei der Anwendung der Dispersionsformel für Infrarotabsorption u. Absorption h. Gase (Sonne) hat man zu beachten, daß die gemessene Absorption die Differenz

\*) Opt. Unters. organ. Verb. vgl. S. 3296, 3315.

zwischen tatsächlicher Absorption u. erzwungener Emission ist. II. Vff. untersuchen den Einfluß der magnet. Suszeptibilität auf die Dispersion eines Gases ( $n^2 = \epsilon\mu$  mit  $\mu \neq 1$ ). Während der paramagnet. Anteil von Frequenz ähnlich abhängt wie der elektr., ist der diamagnet. bis zu Röntgenfrequenzen prakt. frequenzunabhängig. (Physic. Rev. [2] 49. 332—39. 15/2. 1936. Johns Hopkins Univ., Dept. of Physics.) HENNEBERG.

**M. F. Crawford** und **L. A. Wills**, *Hyperfeinstrukturformeln für die  $p^3s$ -Konfiguration*. Vff. berechnen nach der Methode von BREIT u. WILLS die Intervallfaktoren der Hyperfeinstruktur der Terme der  $p^3s$ -Konfiguration. Die Formeln für die Kopplung lassen sich darstellen entweder unter Benutzung der Koeff.  $C$  der linearen Kombinationen der  $(j\bar{j})$ -Funktionen oder unter Benutzung der Koeff.  $K$  der linearen Kombinationen der  $(LS)$ -Funktionen. Zum Schluß werden die Intervallfaktoren für  $(j\bar{j})$  u.  $(LS)$  angegeben. (Physic. Rev. [2] 48. 69—72. 1935. Department of Physics, Univ. of Wisconsin and College of the City of New York.) GÖSSLER.

**W. Kessel**, *Über die Frage der Hyperfeinstruktur von Banden*. Vf. untersucht die Hyperfeinstruktur der Bandenlinien des Jodmoleküls. Das J-Spektrum wird in Fluoreszenz durch Einstrahlung der Hg-Linien angeregt. Eine kreisförmig gebogene Hg-Lampe umgibt die Resonanzkammer, die sich in einem Kühlgefäß befindet. Die Aufnahmen wurden mit einem ZEISS-Drei-Prismenspektrographen gemacht in Verb. mit dem Multiplexinterferometer von GEHRKE u. LAU, das zwischen Prismen u. Kamera gestellt war. Die Belichtungszeiten betragen 8—12 Stunden. Die Aufnahmen zeigten nur die bekannten Dublette der Hauptserie. Eine Hyperfeinstruktur der Linien muß, wenn sie vorhanden ist, unterhalb des Auflösungsvermögens des benutzten Interferometers liegen. (Acta phys. polon. 3. 513—16. Warschau, Institut de Physique Experimentale de l'Univ.) GÖSSLER.

**W. Kessel**, *Über die Rolle der Absorption der anregenden Linie in den Resonanzspektren*. II. (I. vgl. C. 1934. II. 198.) Vf. untersucht den Einfluß der Absorption der erregenden Linien auf die Struktur der Resonanzspektren von Jod u. Tellur. Mit einem GEHRKE-LAU-Interferometer werden für die Hg-Linien  $\lambda$  5461 Å, 4358,5 Å u. 4047 Å Messungen gemacht. Die Struktur der Absorption ist die gleiche wie für Emission. Besonders muß auf die Belastung der Hg-Lampe geachtet werden, da hiervon die Linienbreite stark abhängig ist. (Acta phys. polon. 3. 505—12. Warschau, Univ. Physikal. Inst.) GÖSSLER.

**B. Milianczuk**, *Die Intensitäten der „erzwungenen“ Dipollinien*. Die Intensitäten der durch das elektr. Feld „erzwungenen“ Linien wurden theoret. zuerst von PAULI behandelt. Er zeigte, daß die Intensität der durch schwache elektr. Felder erzwungenen Linien dem Quadrat der Feldstärke proportional ist. PAULIS Theorie wurde durch experimentelle Unterss. bestätigt. Für erzwungene Dipollinien war die Theorie auf Grund von Intensitätsmessungen nicht erfüllt. Vf. gibt Intensitätsformeln an, die ganz analog den Formeln für spontane Strahlung sind. Die Intensität wird als Summe der Intensitäten der ZEEMAN-Komponenten aufgefaßt. Vf. behandelt den Fall des Einelektronensystems u. des „schwachen“ elektr. Feldes. (Acta phys. polon. 3. 123—31. Lemberg, Institut für theoret. Physik der Univ.) GÖSSLER.

**Arthur Adel**, *Eine Bemerkung über die Spektren des Jupiter und Saturn*. Vf. untersucht die Rotationsschwingungsbanden von Ammoniak bei einer Schichtlänge von 315-m-Atmosphären im Gebiete 7920 Å, 6474 Å u. 5520 Å. Alle drei Banden besitzen dieselbe Struktur u. sind mit der Grundschwingung bei  $3337\text{ cm}^{-1}$  durch folgende Formel verbunden:  $\nu_N = 3389N - 50N^2 - 2N^3$ . Eine Abbildung der vierten, fünften u. sechsten Oberschwingung zusammen mit einer Photometerkurve wird mitgeteilt. Die Bandenstruktur wird auf Grund der Theorie von DENNISON u. UHLENBECK (C. 1933. I. 2781) diskutiert. (Physic. Rev. [2] 48. 103. 1935. Lowell Observatory and Univ. of Michigan.) GÖSSLER.

**Alecandre Dauvillier**, *Über die Bestimmung des atmosphärischen Ozons. Vergleich der spektrographischen und chemischen Methoden*. Zahlreiche Bestst. des Ozongeh. sind teils nach spektrograph., teils nach chem. Methoden ausgeführt. Vf. hat im Winter 1935 in Abisko 68 spektrograph. u. 56 chem. Bestst. des Ozongeh. ausgeführt, um beide Methoden zu vergleichen. Beide Methoden liefern übereinstimmende Resultate. (C. R. hebd. Séances Acad. Sci. 201. 679—80. 1935.) GÖSSLER.

**Daniel Barbier**, **Daniel Chalonge** und **Etienne Vassy**, *Der Temperatureinfluß der Stratosphäre auf das Ozonspektrum*. Gekürzte Fassung der C. 1936. I. 2726 ref. Arbeit. (C. R. hebd. Séances Acad. Sci. 200. 1063—65. 1935.) GÖSSLER.

**Charles Fabry**, *Bemerkungen zu vorstehender Mitteilung*. Vf. weist auf die Bedeutung der Verss. von BARBIER, CHALONGE u. VASSY (vgl. vorst. Ref.) hin u. diskutiert die Vorzüge des Sonnen- u. Sternspektrums für derartige Verss. (C. R. hebd. Séances Acad. Sci. **200**. 1065—66. 1935.) GÖSSLER.

**Lucie Lefebvre**, *Das Absorptionsspektrum von Ozon im Gebiet des photographischen Infrarots*. Unter Verwendung eines Spektrographen, dessen Dispersion ca. 150 Å pro mm in dem Gebiet zwischen 6500 u. 10 000 Å beträgt u. einer Silberlampe wurden die Absorptionsbanden von stark an Ozon angereicherten Ozon-O<sub>2</sub>-Gemischen bestimmt (Rohr von 2,50 m Länge). Absorptionsmaxima (in Å) bei 6640, 7110, 7490, 8170, 8480, 8615, 9015, 9600, 6850, 7155, 7795, 8445, 8570, 8920, 9460, (9910?). (C. R. hebd. Séances Acad. Sci. **200**. 1743—44. 1935.) G. P. WOLF.

**Henryk Niewodniczański**, *Der transversale Zeemaneffekt der „verbotenen“ Pb I-Linie  $\lambda$  4618 Å. Ein experimenteller Beweis der Existenz einer magnetischen Dipolstrahlung*. Stimmt inhaltlich mit der C. 1934. II. 3726 referierten Arbeit überein. (Acta phys. polon. **3**. 285—90. Wilno, Stefan-Batory-Univ., Physikal. Labor.) GÖSSLER.

**Louis d'Or**, *Die Absorptionsspektren von Schwefeldampf*. Vf. untersucht das Absorptionsspektrum von S-Dampf bei verschiedenen Temp. u. Drucken. Es ist schon lange bekannt, daß im S-Dampf mehrere Molekülarten existieren, u. dementsprechend erhält man drei Spektren von sehr verschiedenem Aussehen. 1. Ein Spektrum von 2475—3800 Å. Dies besitzt eine große Anzahl von Banden, die zum Teil eine Feinstruktur zeigen. Es rührt vom S<sub>2</sub>-Molekül her. 2. Ein Spektrum vom Rot bis etwa 3500 Å ohne jede Struktur. Nach HENRY u. TÈVES wird dieses dem Molekül S<sub>6</sub> u. S<sub>8</sub> zugeschrieben. 3. Ein Spektrum von 3600—4200 Å, das bereits von GRAHAM u. ROSEN untersucht wurde u. dem S<sub>2</sub> zugeschrieben wurde. Die Verss. des Vf. zeigen, daß dies nicht möglich ist. Das letzte Spektrum rührt vielmehr von einem Molekül S<sub>3</sub> oder S<sub>4</sub> her. (C. R. hebd. Séances Acad. Sci. **201**. 1026—28. 1935.) GÖSSLER.

**Léon Bloch, Eugène Bloch und Choong Shin-Piaw**, *Über das Absorptionsspektrum von Selenanhydrid*. Vff. untersuchen das Absorptionsspektrum von Selenanhydrid im Sichtbaren u. UV. mit einem Glasspektrographen (Dispersion 4 Å/mm bei 4000 Å) u. einem Quarzspektrographen (Dispersion 7 Å/mm bei 2700 Å). Bei einer Temp. von 200° erscheint im UV. eine nach Rot abgeschattierte, völlig aufgel. Bande bei 2700 Å. Bei einer Erhöhung der Temp. erscheinen nach Rot u. nach Violett weitere Banden, die bei 250° in eine kontinuierliche Absorption von 2400—3200 Å übergeht. Bei einer Temp. von 290° erscheint ein zweites Absorptionsgebiet bei 4000 Å mit aufgel. Banden. Bei Temp.-Erhöhung gehen die einzelnen Banden wieder in kontinuierliche Absorption über von 3500—4400 Å. Bei einer Temp. von 430° vermischen sich beide Absorptionsgebiete. (C. R. hebd. Séances Acad. Sci. **201**. 654—55. 1935.) GÖSSLER.

**K. Murakawa**, *Funkenspektrum des Chlors (Cl II)*. Die früheren Angaben des Vf. über das Cl II-Spektrum (C. 1931. I. 1973) werden ergänzt u. erweitert. Sämtliche bisher identifizierte Tripletterme von Cl II sind in einer Tabelle zusammengestellt. (Z. Physik **96**. 117—18. 1935. Tokio, Aeronautical Research Institut Imperial Univ. Komaba.) GÖSSLER.

**Ludwik Dabrowski**, *Eine neue Absorptionsbande des Bromdampfes bei hohen Temperaturen*. Vf. untersucht Bromdampf bei einer Temp. von 940° u. einem Dampfdruck von 270 mm Hg u. findet eine neue, schwache, kontinuierliche Bande bei 2930 Å. Die Bande besitzt eine scharfe Grenze auf der langwelligen Seite. Wird die Temp. auf 1000° u. der Dampfdruck auf 650 mm Hg erhöht, so nimmt die Intensität nur wenig zu. Die absorbierende Schicht betrug 150 cm. Bei einer Schichtdicke von 30 cm u. 1250° trat die Bande nicht auf. In Emission ist die Bande bei 2930 Å schon lange bekannt (1911 von STRUTT u. FOWLER entdeckt). Die entsprechende Jodbande liegt bei 3460 Å u. wird bei einer Temp. von 775° erhalten. Die entsprechende Chlorbande in Absorption ist bisher nicht beobachtet. (Acta phys. polon. **3**. 301—05. Wilno, Stefan-Batory-Univ., Physical Labor.) GÖSSLER.

**Józef Patkowski**, *Bemerkung über die Variation der kontinuierlichen Absorption von Bromdampf mit der Dichte und der Temperatur*. Vf. untersucht das kontinuierliche Absorptionsspektrum vom Br<sub>2</sub> bei Variation der D. u. Temp. Das Absorptionsrohr war 150 cm lang u. 2,5 cm weit. Die Aufnahmen wurden mit dem kleinen Quarzspektrographen von HILGER, dem kleinen FUESS-Spektrographen u. HILGER-E 1-Spektrograph gemacht. Bei Temp.-Erhöhung (von 20—800°) zeigt Br<sub>2</sub>-Dampf im allgemeinen dasselbe Verh. wie Cl<sub>2</sub>, das von GIBSON u. BAYLISS untersucht wurde. Die Absorptionsbande wird breiter u. die Maximalintensität nimmt zu. Kleine Unter-

schiede im Aussehen beider Spektren werden diskutiert. Zum Schluß werden die Erscheinungen auf Grund des FRANK-CONDON-Prinzips erklärt. (Acta phys. polon. 3. 385—91. Wilno, Stefan-Batory-Univ., Physical Labor.) GÖSSLER.

**S. Mrozowski**, *Über die Absorption der Hg-Linie 5461 Å im Bromdampf*. PLUMLEY (C. 1934. II. 1896) war es gelungen, in der Fluorescenz des Br-Dampfes Resonanzserien zu beobachten, wobei festgestellt wurde, daß durch die Linie 5461 Å nicht eine, sondern gleichzeitig mehrere Resonanzserien angeregt wurden. Da die Rotationsstruktur der Br-Banden bisher nicht analysiert wurde, untersucht Vf. die Absorption der Hg-Linie 5461 Å im Br-Dampf. Als Lichtquelle diente ein selbst konstruierter Hg-Bogen. Als Absorptionsrohr diente ein Glasrohr von 70 cm Länge. Eine von zwei LUMMER-GERKE-Platten von verschiedener Dicke wurde in gekreuzter Stellung mit einem als Spektrograph benutzten HILGER-Monochromator eingerichtet u. hiermit Aufnahmen mit u. ohne absorbierenden Br-Dampf im Lichtweg gemacht. Die Aufnahmen wurden mit einem MOLL-Mikrophotometer ausgewertet. Im Wellenlängengebiet der Hauptkomponente von 5461 Å sind zwei Absorptionslinien von Br vorhanden. Außerdem tritt eine allgemeine Schwächung der Hyperfeinstrukturkomponenten auf. Mit derselben Apparatur wurden auch Verss. an Cl u. J ausgeführt. Im Fall des Cl konnte keine Linienabsorption im Bereich der Hauptkomponente der Linie 5461 Å festgestellt werden. Es tritt nur eine unwesentliche allgemeine Schwächung der ganzen Linie ein. Im Fall des Joddampfes konnten die Ergebnisse von WOOD u. ARGARBICEANU bestätigt werden. Zum Schluß wird noch über einen bei den Interferenzaufnahmen beobachteten Dopplereffekt berichtet, der allerdings so klein ist, daß er keine meßbare Verschiebung der Hyperfeinstrukturkomponenten hervorrufen kann. (Acta phys. polon. 3. 447—54. Warschau, Institut für theoret. Physik der Univ.) GÖSSLER.

**Eugenjusz Skorko**, *Die Absorption von Joddampf bei hohen Temperaturen*. Vf. untersucht das Absorptionsspektrum des Joddampfes im Gebiet von 5000—2900 Å bei Temp. von 800—1100° u. Dampfdrucken von 0,13—1000 mm Hg. Die Aufnahmen wurden mit einem FUESS-Quarzspektrographen gemacht, die Temp. mit einem Pt-PtRh-Thermoelement gemessen. Bei 750° u. 100 mm Hg wurde eine kontinuierliche Absorption zwischen 4300 u. 5000 Å, die sich mit wachsendem Dampfdruck nach kurzen Wellen hin verbreitert, gefunden. Bei 1 at ist 4000 Å erreicht. Gleichzeitig erstreckt sich eine schwache Absorption zwischen 2900 u. 3100 Å nach langen Wellen. Weiter werden Banden bei 3427 Å u. 3263 Å beobachtet. Alle Banden werden dem Jodmolekül zugeordnet. Die Absorptionsbanden werden mit der Emissionsbande bei 3460 Å von OLDENBERG verglichen. Beide Banden erscheinen erst bei hohen Drucken. Die Intensitätsverteilung ist sehr ähnlich. Die Ergebnisse von OLDENBERG, FILIPPOW, GERLACH u. GROMANN werden diskutiert. (Acta phys. polon. 3. 191—96. 1934. Wilno, Stefan-Batory-Univ., Physical Labor.) GÖSSLER.

**W. Opęchowski**, *Verbreiterung von Absorptionslinien des Joddampfes durch Fremdgase*. Bekanntlich werden Fluorescenz u. Absorption durch Anwesenheit von Fremdgasen beeinflusst. Alle bisherigen Unters. sind ohne Aufslg. der Rotationsstruktur der Banden ausgeführt. Deshalb erschien es dem Vf. zweckmäßig, den Einfluß des Fremdgases auf die einzelnen Absorptionslinien des Joddampfes zu untersuchen. Mit Hilfe einer LUMMER-GERCKE-Platte (1. 15 cm Länge, 3,82 mm Dicke u. 0,30 Å Dispersionsbereich; 2. 15 cm Länge, 6,98 mm Dicke u. 0,17 Å Dispersionsbereich) werden zwei Rotationslinien des Joddampfes (die verbreiterte grüne Hg-Linie 5461 Å als Hintergrund) photographiert. Als Fremdgase wurden N<sub>2</sub> bei verschiedenen Drucken u. Ar bei einem Druck zugesetzt. Für jede Linie nahm bei Anwesenheit von N<sub>2</sub> u. Ar die Gesamtabsorption zu. Die Abhängigkeit der Gesamtabsorption vom Druck des Zusatzgases ist für jede Linie etwas verschieden. Eine Diskussion der Resultate wird gegeben. (Acta phys. polon. 3. 307—22. Warschau, Univ., Institut für Experimentalphysik.) GÖSSLER.

**John P. Howe und W. Albert Noyes jr.**, *Die Auslöschung der Jodfluorescenz durch Benzoldampf*. Die Auslöschung der Jodfluorescenz durch Benzoldampf wird in einem Pyrex- bzw. Quarzgefäß bei Jod- sowie Benzoldrucken von weniger als 1 mm Hg u.  $t = 20^\circ$  untersucht. Bei der Auftragung von  $I_0/I$  ( $I_0 =$  Fluorescenzintensität beim Benzoldruck 0,  $I$  die Intensität bei einem gegebenen Benzoldruck  $p$ ) gegen  $p$  ergibt sich oberhalb von 0,3 mm Hg eine Gerade, während unterhalb von 0,3 mm Hg die gemessene Kurve stark oberhalb der Geraden verläuft. Besondere Verss. zeigen, daß das C<sub>6</sub>H<sub>6</sub> kein J aufnimmt. Zur Deutung

der Beobachtungen nehmen die Vff. an, daß die  $C_6H_6$ -Moll. die angeregten  $J_2$ -Moll. bei Stößen in andere Rotations- u. Schwingungszustände überführen, u. zwar müssen sie wenigstens 2 solche Anregungszustände annehmen, um die beobachtete Kurve durch eine Gleichung wiedergeben zu können. Wenn der aus der kinet. Gastheorie folgende Radius  $2,23 \text{ \AA}$  für das  $J_2$ -Mol. u.  $2,90 \text{ \AA}$  für das  $C_6H_6$ -Mol. verwendet wird, ergibt sich die mittlere Lebensdauer des angeregten  $J_2$ -Mol. zu  $2,1 \cdot 10^{-8}$  sec, in angenäherter Übereinstimmung mit dem von KOEHLER aus Selbstausslöschungsverz. abgeleiteten Werte  $3,8 \cdot 10^{-8}$  sec. Der von STERN u. VOLMER (Physikal. Z. 20 [1919]. 183) vorgeschlagene Mechanismus gilt nur für den Anfang (bei den kleinsten Drucken), wo ein Anregungszustand überwiegt, während für den anschließenden kurzen horizontalen Kurventeil intermediäre Anregungszustände angenommen werden müssen, deren relative Konz. schließlich konstant werden, so daß die Kurve in die oberhalb  $p = 0,3 \text{ mm Hg}$  gefundene Gerade übergeht. (J. Amer. chem. Soc. 57. 1262—65. 1935. Providence, Rhode Islands, Brown-Univ., Metcalf Chem. Labor.) ZEISE.

**Wladimir Lasareff**, *Elektronenzustände des Kohlenstoffatoms und Berechnung der Bindungsenergien*. Auf Grund der Arbeiten von EDLÉN, BACHER u. GOUTSMIT folgt für die Energiedifferenz des  $^2P$ - u.  $^4S$ -Zustandes von C:  $\Delta E = 4,2 \pm 0,2 \text{ eV}$ . Somit erhält man für die Dissoziations- u. Bindungsenergien, die mit dem C ( $^4S$ )-Zustand verbunden sind, neue Werte. Z. B. dissoziiert das CN-Molekül in seinem untersten Zustand in C ( $^3P$ ) u. N ( $^4S$ ). Die Energie der C—C-Bindung des Diamanten ist  $132 \pm 3,5 \text{ kcal} = 5,73 \pm 0,15 \text{ eV}$ , u.  $(E_{C-C})_{\text{allphat.}} = 128 \text{ kcal} = 5,56 \text{ eV}$ . (Physica 2. 737—42. 1935. Liège, Univ.) GÖSSLER.

**F. Brons**, *Dissoziationsenergie von Kohlenmonoxyd*. Die von SCHMID u. GERÖ (C. 1935. II. 3747) gefundene Prädissoziation im oberen Term der HERZBERG-Banden des CO liegt um  $0,48 \text{ V}$  über der von COSTER u. BRONS (C. 1934. II. 2049) beobachteten Prädissoziationsstelle im oberen Term der ÄNGSTRÖM-Banden u. der 3. positiven Gruppe, die zur Spaltung in O ( $^3P$ ) u. C ( $^1S$ ) führt. Die 1. Prädissoziation soll nach SCHMID u. GERÖ zu O ( $^1D$ ) u. C ( $^1D$ ) führen, Vff. finden nun in der 4. positiven Bandengruppe des CO ein plötzliches Verschwinden der Rotationslinien für  $v' = 10$  entsprechend einer Prädissoziation im oberen Term  $A \text{ } ^1I$  dieser Banden u. deuten dies durch eine Spaltung in O ( $^3P$ ) u. C ( $^1D$ ); der früher angenommene Wert  $8,41 \text{ V}$  für die Spaltungsenergie des CO wird hierdurch bestätigt. (Nature, London 136. 796. 16/11. 1935. Groningen, Naturkund. Labor. der Reichsuniv.) ZEISE.

**E. Miescher**, *SiBr-Banden*. Vf. untersucht das Emissionsspektrum von SiBr in einer elektrodenlosen Entladung. Die Banden erscheinen mit großer Intensität im Gebiet von  $3240 \text{ \AA}$  bis  $2870 \text{ \AA}$ . Die Aufnahmen wurden mit dem HAGENBACHSchen Quarzspektrographen mit 3 Quarzprismen (Dispersion:  $15 \text{ \AA/mm}$  bei  $3000 \text{ \AA}$ ) gemacht. Alle Banden sind nach Violett abschattiert u. lassen sich durch folgende Formel darstellen:  $\nu = 33570 + 578,3(\nu' + \frac{1}{2}) - 4,3(\nu' + \frac{1}{2})^2 - 424,6(\nu' + \frac{1}{2}) + 1,3(\nu' + \frac{1}{2})^2$ . In einer Tabelle sind die Bandkanten in  $\text{Å} \cdot \text{E. u. cm}^{-1}$  angegeben. (Helv. physica Acta 8. 587—88. 18/11. 1935. Basel, Physikal. Anstalt.) GÖSSLER.

**A. A. Kruihof und L. S. Ornstein**, *Anregung einiger Spektrallinien des Wasserstoffmoleküls durch Elektronenstoß*. Vff. bestimmen die Anregungsfunktionen der Singulettlinie  $4634 \text{ \AA}$  u. der Triplettlinie  $4617 \text{ \AA}$  der  $H_2$ . Die Meßmethode war eine Kombination der Methoden von ORNSTEIN-ELENBAAS u. von HANLE. Das Elektronenbündel wird durch ein Gitter in der Nähe der Kathode mit hoher Spannung beschleunigt. Ein zweites Gitter war angebracht, dessen Potential so niedrig gewählt war ( $4 \text{ V}$  über dem der Kathode), daß die von den Elektronen hoher Geschwindigkeit gebildeten Ionen nicht in den FARADAY-Käfig gelangen konnten u. die Resultate fälschen konnten. Die Intensität des ausgestrahlten Lichtes schwankte längs des Elektronenbündels erheblich. Deshalb wurde die Intensität über jeden Querschnitt des Bündels mit einer opt. Anordnung summiert. Eine Zylinderlinse diente dazu, das Bild des horizontalen Büschels auf das Prisma des Spektrographen zu werfen, während das vertikale Büschel auf die photograph. Platte abgebildet bleibt. An den gemessenen Intensitäten wurden folgende Korrekturen angebracht: 1. Intensitätsabnahme längs des Strahls, 2. Druck- u. Temp.-Differenzen des  $H_2$ , 3. Unterschiede in der Konz., die ihre Ursache in der Dissoziation haben. Die Dissoziation zeigt eine Abhängigkeit von der Elektronengeschwindigkeit. Deshalb war es nötig, die Dissoziationswahrscheinlichkeiten durch Intensitätsmessungen an  $H_\alpha$  u.  $H_\beta$  zu bestimmen. Die Rekombination findet an der Wand durch Zusammenstoß von 2 Atomen statt. Für den Wirkungsquerschnitt wurden folgende Werte gefunden:

Elektronengeschwindigkeit (Volt) . . . . .	17,0	19,0	22,3	28,0
Wirkungsquerschnitt (cm <sup>2</sup> /cm <sup>3</sup> ) . . . . .	23,0	25,4	21,2	21,3
(Physica 2. 611—22. 1935. Utrecht, Univ., Physikal. Inst.)				GÖSSLER.

**Marvin Fox und I. I. Rabi**, *Über die Kernmomente von Lithium, Kalium und Natrium*. Vff. untersuchen nach der Methode von COHEN u. MILLMAN den Kernspin u. die Hyperfeinstrukturaufspaltung des Grundzustandes  ${}^2S_{1/2}$  von Li<sup>7</sup>. Die experimentelle Anordnung läßt eine Genauigkeit von 1% zu. Der Kernspin ergibt einen Wert von  $3/2$ , die Hyperfeinstrukturaufspaltung:  $0,0268 \pm 0,0003 \text{ cm}^{-1}$ . Bei Benutzung der modifizierten GOUDSMIT-Formeln für das magnet. Kernmoment erhält man einen Wert von 3,20 Kernmagnetonen. BREIT u. DOERMAN (C. 1931. I. 222) berechnen aus den Hyperfeinstrukturmessungen die  ${}^3P_0 - {}^3S_1$ -Gruppe ( $2.5485$ ) von (Li<sup>7</sup>)<sup>+</sup> einen Wert von 3,28 Kernmagnetonen. Für K sind die Aufspaltung:  $0,0154 \pm 0,0002 \text{ cm}^{-1}$ , das magnet. Moment: 0,397 Kernmagnetonen u. für Na:  $0,0596 \pm 0,0006 \text{ cm}^{-1}$  u. 2,07 Kernmagnetonen. Mit einer Vers.-Anordnung noch höherer Auflösung erhält man als obere Grenze für den Kernspin von K<sup>41</sup>  $5/2$ . Der Kernspin von Li<sup>8</sup> ist  $2/2$  oder mehr, das magnet. Moment von der Größenordnung desjenigen vom Deuteron. (Physic. Rev. [2] 48. 746—51. 1/11. 1935. Columbia, Univ.) GÖSSLER.

**R. K. Stranathan und L. P. Granath**, *Die Hyperfeinstruktur und das magnetische Kernmoment von Caesium*. (Vgl. C. 1936. I. 1802.) Die Hyperfeinstrukturen von 5 Cs-Linien werden mit FABRY-PEROT-Étalons ausgemessen u. daraus die  $g(I)$ -Werte berechnet. (Physic. Rev. [2] 47. 801. 1935. New York, Univ.) ZEISE.

**H. Casimir**, *Über die Hyperfeinstruktur des Europiums*. SCHÜLER u. SCHMIDT (C. 1935. II. 645) haben die Hyperfeinstruktur des Eu-Spektrums untersucht u. gefunden, daß für einige Linien Abweichungen von der Intervallregel auftreten. Sie stellen fest, daß diese nicht von den Störungen durch benachbarte Terme herrühren u. versuchen sie auf Grund einer nicht kugelsymm. Ladungsverteilung im Kern zu deuten. Vf. zeigt, daß diese Deutung sich quantitativ durchführen läßt. Für die Aufspaltungen zwischen den einzelnen  $f$ -Niveaus werden Formeln abgeleitet, welche die magnet. u. elektr. Wechselwrg. zwischen Kern u. Elektronen enthalten. Die Aufspaltungen werden für die Isotope Eu<sup>151</sup> u. Eu<sup>153</sup> berechnet u. stimmen mit den experimentellen Werten gut überein. (Physica 2. 719—23. 1935. Leiden, Univ.) GÖSSL.

**S. Mrozowski**, *Bemerkungen über die Struktur der Quecksilberresonanzlinie 2537 Å*. SCHRAMMEN (C. 1927. II. 2438) hat zum erstmal mit einer Lummerplatte die Intensitätsverhältnisse der Komponenten der Resonanzlinie 2537 Å bestimmt. Die Messungen sind durch Reabsorption stark gefälscht u. wurden deshalb vom Vf. wiederholt. Dabei ergibt sich, daß SCHRAMMEN die Intensitätssumme der äußeren Komponenten viel zu klein gemessen hat. Für das Verhältnis der Absorptionskoeff. im Fall der Anregung mit der III. u. IV. Komponente zum Fall der Anregung mit der I. Komponente ergibt sich ein Wert von 1,6. Der theoret. Wert beträgt 2,05. ZUBER (C. 1935. II. 3890) hat mit einer photoelektr. Methode ein viel größeres Verhältnis, nämlich 2,58 erhalten. Vf. ist der Ansicht, daß zur Erklärung dieses großen Wertes die von ENGLIS stammende Korrektur im Schema der Hg-Resonanzlinie nicht anzuwenden ist. Vf. gibt zum Schluß eine Deutung der Ergebnisse von ZUBER. (Helv. physica Acta 9. 27—32. 11/2. 1936. Warschau, Inst. f. theoret. Physik der Univ.) GÖSSLER.

**Faterson Aniela**, *Über die Reemission in der Bandenfluoreszenz des Hg-Dampfes*. In den Fluoreszenzbanden, die im Hg- u. Cd-Spektrum an der langwelligen Seite der Resonanzlinie auftreten, hat KAPUSCINSKI (C. 1927. I. 2708) die Erscheinung der Reemission aufgefunden. Diese besteht darin, daß jede die Fluoreszenz erregende Linie mit großer Intensität ausgestrahlt wird. FRANK erklärt diese Erscheinung durch Streuung an Atomen, welche durch die anomale Dispersion in der Nähe der Resonanzlinie hervorgerufen ist. Vf. versucht zu zeigen, daß diese Erklärung von FRANK wenig wahrscheinlich ist. Es scheint ohne Zweifel zu sein, daß die Träger der Reemission die Dampfmoleküle sind. Die Vers.-Anordnung bestand aus einem Quarzgefäß mit dem zu untersuchenden Hg bei einer Temp. von 450° u. einem Druck von 100 mm. Die Fluoreszenz wurde mit dem Cd- u. Zn-Funken erregt. Als Spektralapp. wurde ein Quarzspektrograph von FUESS verwandt. Die Photoplatten, Opta Lumière, wurden mit Transformatoröl für das UV sensibilisiert. Expositionszeit 3—4 Stdn. (Acta phys. polon. 3. 323—27.) GÖSSLER.

**S. Mrozowski**, *Absorptionsmessungen im Bandenspektrum des Quecksilberdampfes*. Vf. bestimmt mit einer photoelektr. Anordnung (HILGER-Monochromator, edelgasgefüllte Cd-Photozelle von LEISS u. selbstgebautes Quadrantenelktrometer) die Ab-

sorptionskoeff. des Hg-Dampfes für folgende Wellenlängen: Cd 2749 Å, Cd 2573 Å, Zn 2557 Å, Cd 2313 Å, Cd 2195 Å, Cd 2144 Å, Zn 2100 Å, Zn 2062 Å, Zn 2026 Å u. Al 1990 Å. Die Abhängigkeit des Absorptionskoeff. vom Druck u. Temp. wurde untersucht. Der Absorptionsverlauf in Abhängigkeit von der Wellenlänge u. der Einfluß der Überhitzung haben sich übereinstimmend mit den theoret. Erwartungen ergeben, dagegen wurden in der Druckabhängigkeit Abweichungen von der Proportionalität des Dampfdruckes (bei konstanter Temp.) gefunden, die weit außerhalb der Fehlergrenzen des Meßverf. liegen. (Acta phys. polon. 3. 215—33. Warschau, Inst. für theoret. Physik der Univ.) GÖSSLER.

**Jerzy Zieliński**, *Über die Polarisation der Fluoreszenzbanden des Hg-Dampfes*. Ausführliche Mitteilung zu der C. 1934. I. 1289 referierten Arbeit. (Acta phys. polon. 3. 517—25. Inst. de Physique Experimentale de l'Univ. de Varsovie.) GÖSSLER.

**Jean Terrien**, *Über die Rotationsstruktur der Bandensysteme D und E des CuCl*. Vf. untersucht mit einem Konkavgitter in 2. Ordnung (Dispersion 1 Å/mm) die violetten Banden der Systeme D u. E von CuCl. Diese Banden sind erstmalig von RITSCHL in Absorption gefunden, der sie in 5 Systeme klassifiziert u. ihre Schwingungsanalyse gibt. Die Banden besitzen ein sehr kompliziertes Aussehen, denn jedes Element des Moleküls besitzt ein Isotop, u. man erhält in Wirklichkeit die Spektren von 4 Molekülen: Cu<sup>63</sup>Cl<sup>35</sup>; Cu<sup>65</sup>Cl<sup>35</sup>; Cu<sup>63</sup>Cl<sup>37</sup> u. Cu<sup>64</sup>Cl<sup>37</sup>. Die Bande  $v' = 0$ ,  $v'' = 0$  des Systems E liegt bei 4333,19 Å u. besitzt einen P- u. R-Zweig. Die Bande ist nach Rot abschattiert u. entspricht einem  ${}^1\Sigma \rightarrow {}^1\Sigma$ -Übergang. Die Banden  $v' = 0$ ,  $v'' = 0$  des D-Systems liegt bei 4353,86 Å. Sie besitzt einen Q- u. R-Zweig vom Typ eines  ${}^1\Pi \rightarrow {}^1\Sigma$ -Übergangs. (C. R. hebd. Séances Acad. Sci. 201. 1029—30. 1935.) GÖSSLER.

**J. Swietoslawska**, *Über die Fluoreszenzbanden des Cadmiumdampfes*. Vf. untersucht die VAN DER LINGEN-Bande, die in der Fluoreszenz von Cd-Dampf auftritt. Die Anregung geschah durch Ag-, Fe-, Mg-, Cr- u. Mn-Funken. Die Verss. wurden ausgeführt bei einer Temp. von 650°, entsprechend einem Cd-Dampfdruck von 100 mm Hg. Die Aufnahmen wurden gemacht mit einem HILGER-Quarzspektrographen (Dispersion 3,88 Å/mm für 2200—3000 Å) u. 2 FUESS-Spektrographen (Dispersion 12 Å/mm u. 60 Å/mm). Die Auswertung geschah mit einem selbstregistrierenden Mikrophotometer von MOLL. Die langwellige Grenze der Fluoreszenzbande hängt von der Wellenlänge der erregenden Strahlung ab. Nimmt die Wellenlänge der erregenden Strahlung zu, so verschiebt sich die Grenze nach kurzen Wellen. Weiter ergibt sich eine Abhängigkeit für das diffuse Aussehen der Banden. (Acta phys. polon. 3. 261—70. Warschau, Inst. für Experimentalphysik der Univ.) GÖSSLER.

**W. Kapuściński**, *Über die monochromatisch angeregte Fluoreszenz des Cd-Dampfes*. Vf. untersucht die Fluoreszenzbande des Cd-Dampfes bei 750°. Der Dampf wurde mit dem mittels eines Quarzmonochromators (LEISS) ausgesonderten Licht bestrahlt. Es wurden folgende monochromat. Anregungen benutzt: Hg II 2848 Å; Cd I 2881 Å; Mg II-Gruppe 2929—2935 Å; Hg I 2967 Å u. Cd I 2981 Å. Die Spektren wurden mit dem kleinen Quarzspektrographen von FUESS aufgenommen. Bei Anregung mit kurzen Wellen bis zu 2800 Å hin zeigen sich deutliche Fluktuationsmaxima. Bei Erregung mit längeren Wellenlängen nimmt die Struktur ab. Mit 2980 Å erhält man eine strukturlose antistokesche Fluoreszenzbande. Dagegen zeigt die mit kürzeren Wellenlängen erregbare Fluoreszenz im gleichen Emissionsgebiet deutliche Maxima. Zum Schluß wird auf Grund der Arbeit von KUHN (C. 1930. II. 1949) eine Erklärung dieser Erscheinung gegeben. (Acta phys. polon. 3. 537—45. Warschau, Inst. für Experimentalphysik der Univ.) GÖSSLER.

**Michel Kantzer**, *Der Einfluß von Druck und Fremdgasen auf die Absorption von Chrysochlorid*. Die früheren C. 1933. II. 1975) Unterss. werden auf das Spektralgebiet ausgedehnt, in dem keine photochem. Zers. stattfindet. Die Verss. werden mit einem 1-m-Konkavgitter in 2. Ordnung ausgeführt (Dispersion: 13 Å/mm). Die Absorptionslinien können in 3 Serien einteilt werden. Die Serie A zeigt bei Druckerhöhung eine verstärkte Absorption. Serie B zeigt unter denselben Bedingungen eine Verminderung. Serie C zeigt dasselbe Verh. wie B. Weiter wird der Einfluß von Fremdgasen H<sub>2</sub>, N<sub>2</sub>, Ar, CO<sub>2</sub> u. SF<sub>6</sub> untersucht. H<sub>2</sub> zeigt eine Verstärkung der Absorption für alle Linien. Für die anderen Gase erhält man ähnliche Resultate. Für CO<sub>2</sub> ist der Effekt Null. (C. R. hebd. Séances Acad. Sci. 201. 1030—31. 1935.) GÖSSLER.

**W. L. Lewschin**, *Über die Beziehungen zwischen der Absorption und Lumineszenz von konzentrierten Farbstofflösungen*. Ausführliche Wiedergabe der C. 1935. II. 1158

rof. Arbeit. (Acta physicochimica U. R. S. S. 1. 685—12. 1935. Moskau, Univ. physikal. Inst.) KLEVER.

**J. F. Bachmetew**, *Eine Formel zur Bestimmung des Kameradurchmessers aus dem Röntgenogramm eines sich drehenden Krystals*. Aus elementaren geometr. Beziehungen zwischen den Lagen der Interferenzmaxima wird eine Formel zur Best. des Durchmessers der Kamera abgeleitet. Die Formel ermöglicht die Auswertung von Drehkrystallaufnahmen ohne Messung des Kameradurchmessers. (J. techn. Physik [russ.: Shurnal technicheskoi Fiziki] 5. 1169—70. 1935.) SCHACHOWSKOY.

**E. J. W. Verwey**, *Einige flächenzentrierte Gitter mit unvollständig angeordneten Kationen*. (Vgl. C. 1935. II. 3634.) Vf. geht aus von dem Prinzip, daß die Packung verhältnismäßig großer Anionen bei vielen Gittern die Struktur bestimmt u. vergleicht einige „gemittelte Strukturen“ mit flächenzentrierter Anordnung der Anionen mit bekannten Strukturtypen. Die Strukturen werden bestimmt durch die Anordnung der Kationen in den (Tetraeder- oder Oktaeder-) Lücken zwischen den großen Anionen. Die verschiedenen Typen „gemittelter Strukturen“ lassen sich unterscheiden durch den verschiedenen Grad unvollkommener Anordnung, die therm. Beweglichkeit der Kationen im Gitter u. das Vorhandensein oder Fehlen unbesetzter Stellen in den statist. Anordnungen. Die verschiedenen Typen werden an Beispielen erläutert. (Chem. Weckbl. 32. 721—26. 1935. Eindhoven, N.V. Philips' Gloeilampenfabr.) R. K. MÜLLER.

**A. T. Clifford** und **F. K. Cameron**, *Untersuchung von Fasern im Dunkelfeld*. Nachprüfung bestätigt die röntgenograph. Ergebnisse von SANDERS u. CAMERON (C. 1934. I. 1133). Einige Netzebenenabstände von Cellulose u. Hydratcellulose werden angegeben. Alle Cellulosen sind strukturell ident. — Die von SEIFRIZ (C. 1931. I. 3691) u. von THIESSEN (C. 1933. I. 2194) an Cellulosefasern beobachteten Streifungen haben nichts mit Micellarstruktur zu tun. Die Streifungen sind überhaupt nicht charakterist. für diese Fasern, sie erscheinen z. B. auch an beliebigen organ. u. anorgan. Fasern u. Krystallen, auch an den Strichen eines Objektmikrometers, wie durch eine Reihe Mikrophotographien belegt wird. Wahrscheinlich sind es Beugungsfiguren. (Rayon Melliand Text. Monthly 16. 290—91. 455—57. 1935. Chapel Hill, North Carolina Univ.) HALLE.

**Chullchai Park**, *Eine Untersuchung der Verkohlung von Ramiecellulose mittels Röntgenstrahlen und der „Methode der wahren Dichten“*. Ramiecellulose wird in ca. 25 cm langen, 2 cm weiten Rohren je 5 Stdn. bei Temp. zwischen 200 u. 400° erhitzt, die wahren Dichten der Verkohlungsprodd. werden nach YOSHIDA u. TAKEI (C. 1932. II. 2392) bestimmt u. in Abhängigkeit von der Verkohlungstemp. kurvenmäßig dargestellt. Die wahre D. fällt von 1,6 für Ramie von 260° an unter Zerstörung der Cellulose auf ein Minimum von 1,4 bei 290° unter Bldg. amorphen Kohlenstoffs, der nach MATSUNAGA (C. 1936. I. 731) die wahre D. 1,475 hat (Graphit 2,268). Röntgenograph. werden nach Verkohlung bei ca. 290° nur Interferenzen von amorphem Kohlenstoff beobachtet, die Interferenzen der Ramie verschwinden bei 280°, ohne daß ein neues Gitter bemerkbar wird. Erhitzen auf 600—700° läßt Interferenzen des Graphits erscheinen. (Mem. Coll. Sci., Kyoto Imp. Univ. Ser. A. 18. 311—13. Nov. 1935. [Orig.: engl.]) HALLE.

**R. Suhrmann** und **W. Berndt**, *Elektrische und optische Untersuchungen über die Umwandlung von unmetallischem in metallisches Antimon*. Es wurde zunächst durch Widerstandsmessungen der Umwandlungspunkt nichtmetall.-metall. Antimon festgestellt. Er wurde gemessen an einer Sb-Schicht, die durch Verdampfen aus einer W-Spirale u. Kondensieren auf einer mit fl. Luft gekühlten Quarzplatte im Hochvakuum hergestellt war. Es wurde gefunden, daß die Umwandlungstemp. je nach der Schichtdicke variierte; bei 15  $\mu$  lag sie bei  $\sim 325^\circ$  abs., bei 35  $\mu$  bei  $\sim 280^\circ$  abs. u. bei 109  $\mu$  bei  $\sim 270^\circ$  abs. Der Temp.-Koeff. des umgewandelten Sb zwischen 84° abs. u. 424° abs. beträgt  $1,6 \times 10^{-3}$ . Hierauf wurde das Absorptionsspektrum des aufgedampften Sb u. seine Veränderung bei Temperaturanstieg beobachtet. Das Spektrum des bei 77° abs. aufgedampften Metalls zeigte eine Reihe verhältnismäßig breiter Absorptionsbanden. Erwärmt man auf 373° abs. u. kühlt wieder auf 77° abs. ab, so verschwinden die Banden. (Physik. Z. 27. 146—49. 1/3. 1936. Breslau, Physikal.-chem. Inst., Techn. Hochsch. u. Univ.) GOTTFRIED.

**M. C. Neuburger**, *Gitterkonstante und Allotropie von Beryllium*. Die von OWEN, PICKUP u. ROBERTS (C. 1935. II. 2494) erhaltenen u. von den Ergebnissen des Vf. (C. 1933. II. 13) abweichenden Werte der Gitterkonstanten dürften auf die geringere Reinheit des von den erstgenannten Beobachtern verwendeten Be-Präparates, vor



allein aber auf die Allotropie des Elementes zurückzuführen sein. Die vom Vf. (l. c.) angegebenen Gitterkonstanten dürften als die zur Zeit besten Werte angesehen werden können. (Z. Kristallogr., Kristallgeometr., Kristallphysik, Kristalchem. [Abt. A d. Z. Kristallogr., Mineral., Petrogr.] **92**. 474—75. Dez. 1935. Wien.) SKALIKS.

**E. G. Cox und K. C. Webster**, *Röntgenuntersuchung einiger nichtplanaren Koordinationsverbindungen des zweiwertigen Nickels*. Es wird über Messungen nach der Drehkrystall- u. Schwenkmethode an 3 Verbb. vom Typ  $\{NiN[(CH_2)_nNH_2]_3\}X_2$  für  $n = 2$  oder 3 berichtet, in welchen die 4 N-Atome nicht mit Ni in einer Ebene liegen können. —  $\beta, \beta', \beta''$ -Triaminotriäthylaminonickelothiocyanat  $[NiN(CH_2CH_2NH_2)_3](SCN)_2$ . Rhomb.-bispheonid. Krystalle mit den Gitterkonstanten  $a = 10,79$ ,  $b = 14,66$ ,  $c = 8,59$  Å. 4 Moll. im Elementarkörper. Raumgruppe  $P 2_1 2_1 2_1$ . Die Komplexionen sind also asymm. Nach Messungen von L. C. JACKSON (unveröffentlicht) ist die Substanz paramagnet. ( $p = 14,0$  WEISSsche Magnetonen). —  $\beta, \beta', \beta''$ -Triaminotriäthylaminonickelosulfatpentahydrat,  $[NiN(CH_2CH_2NH_2)_3]SO_4 \cdot 7H_2O$ . Monokline Krystalle:  $a = 18,41$ ,  $b = 10,03$ ,  $c = 10,28$  Å;  $\beta = 91^\circ 40'$ . 4 Moll. im Elementarkörper. Raumgruppe  $P 2_1/a$ . —  $\gamma, \gamma', \gamma''$ -Triaminotripropylaminonickelothiocyanat.  $[NiN(CH_2CH_2CH_2NH_2)_3](CNS)_2$ . Monokline, nach  $\{010\}$  tafelige Krystalle:  $a = 14,78$ ,  $b = 14,57$ ,  $c = 7,54$  Å;  $\beta = 93^\circ 14'$ . 4 Moll. im Elementarkörper. Raumgruppe  $P 2_1/a$ . — Nahe Beziehungen zwischen den Strukturen der 3 Verbb. scheinen nicht zu bestehen; die Komplexionen sind aber in allen 3 Verbb. asymm., so daß eine tetraedr. Konfiguration unwahrscheinlich ist. (Z. Kristallogr., Kristallgeometr., Kristallphysik, Kristalchem. [Abt. A d. Z. Kristallogr., Mineral., Petrogr.] **92**. 478—80. Dez. 1935. Birmingham, Univ., Chem. Dept.) SKALIKS.

**W. Feitknecht und W. Lotmar**, *Nachtrag zu der Arbeit: Die Struktur des grünen basischen Kobaltbromids*. (Vgl. C. 1936. I. 961.) Bemerkung zur Frage der Intensitäten der  $(00l)$ -Reflexe. Der mit  $u = 0,367$  angegebene Parameterwert ist durch 0,371 zu ersetzen. (Z. Kristallogr., Kristallgeometr., Kristallphysik, Kristalchem. [Abt. A d. Z. Kristallogr., Mineral., Petrogr.] **92**. 475. Dez. 1935.) SKALIKS.

**J. A. A. Ketelaar**, *Krystallstruktur und kolloidchemische Eigenschaften von Vanadinpentoxid*. An Krystallen von  $V_2O_5$  ergibt eine Röntgenunters. folgende Dimensionen der rhomb. Elementarzelle:  $a = 11,48 \pm 0,01$  Å,  $b = 4,36 \pm 0,005$  Å,  $c = 3,55 \pm 0,005$  Å mit 2 Moll.  $V_2O_5$  (berechnete D. 3,37), wahrscheinliche Raumgruppe  $C 2_2$ . Als Struktur können Ketten  $V-O-V-O-V$  parallel der  $c$ -Achse des Krystalls angenommen werden, die untereinander durch O-Atome verbunden sind; die Struktur läßt sich mit der der Glimmer  $A(Si_2O_6)$  (BIJVOET u. NIEUWENKAMP, C. 1935. I. 2146) vergleichen. Zur Aufklärung der kolloidchem. Eig. werden  $V_2O_5$ -Sole verschiedenen Alters u. verschiedener Herst. röntgenograph. untersucht, wobei die Teilchengrößen aus der beobachteten Linienbreite abgeleitet werden. Es zeigt sich, daß die bisher angenommene Stäbchenstruktur vielmehr als „Lattenstruktur“ mit verschiedenen Abmessungen in den zur Längsachse senkrechten Richtungen aufzufassen ist; diese Struktur bedingt einen vorher noch nicht entdeckten Anisotropieeffekt; tatsächlich werden scharfe Reflexionen beobachtet, die auf Orientierungserscheinungen zurückzuführen sind. Die Alterungserscheinungen sind als Krystallisationsvorgänge aufzufassen, auch die Löslichkeit wird durch Krystallisationsunterschiede beeinflusst. Bei der bekannten Hemmung des Alterns von  $V_2O_5$ -Solen durch geringe Mengen  $H_2AsO_4$  scheint ein Übergang von  $As_2O_5$  in das  $V_2O_5$ -Gitter vorzuliegen. Obwohl die Krystallisation als primärer Vorgang beim Altern gelten muß, werden auch durch partielle Koagulation komplexe Teilchen gebildet, die bei Verdünnung aufgespalten werden. (Chem. Weekbl. **33**. 51—57. 25/1. 1936. Leiden, Univ., Lab. f. anorgan. Chemie.) R. K. MÜLLER.

**W. E. Garner und W. R. Southon**, *Kernbildung an Krystallen von Nickelsulfatpentahydrat*. (Vgl. C. 1935. I. 3661.) Die Bldg. u. das Wachstum von Kernen, die auf der Oberfläche von  $NiSO_4 \cdot 7H_2O$ -Krystallen bei deren Entwässerung entstehen, wurde verfolgt; die Kerne haben das Aussehen von halben Ellipsen (Abbildung im Original). Während der Induktionsperiode, das ist die Zeit  $t_i$  bis zum ersten Auftreten sichtbarer Kerne ( $10^{-3}$  cm), wachsen die Kerne abnormal langsam, dann linear mit der Zeit; mit steigender Temp. nimmt die Induktionsperiode ab. Die Anzahl der Kerne wächst nach der Gleichung  $N_t = K(t - t_i)^2$ . (J. chem. Soc. London **1935**. 1705—09. Dez. Bristol, Univ.) REUSCH.

**P. Tartakowsky und W. Poddubny**, *Über die Natur der U-Zentren in Alkalihalogenidkrystallen*. Nach HILSCH u. POHL sind die U-Zentren entweder als Elek-

tronen, die im Krystallgitter anstatt der Halogenionen sitzen (vgl. C. 1934. I. 3034) oder als Alkalimetallmoleküle (C. 1935. I. 359) anzusehen. Durch eine Reihe von Verss. kommen Vff. zu der Ansicht, daß die erste Auffassung die richtige ist. — Bei Erwärmung von NaCl-Krystallen über 550—600° nimmt die ultrarote Absorption ( $1,2 \mu$ ) stark zu, was dem Übergang der Elektronen aus der Grundzone in das *U*-Niveau entspricht. In das *F*-Niveau können Elektronen entweder direkt übergehen (Lichtquant 4 V) oder indirekt über die Leitfähigkeitszone (Lichtquant 6,4 V). Bei diesem indirekten Wege kann ein lichtelektr. Strom entstehen, der durch kurzwelliges Ultraviolett bedingt ist u. mit der Zeit infolge der sich ausbildenden Gegenspannung abnimmt. Elektronen der *U*-Zentren können mit in die Krystalle eintretenden *Cu*-Ionen rekombinieren u. färben dann den Krystall rot (ARZYBYSCHEW, C. 1935. II. 2635). (Z. Physik 97. 765—73. 25/11. 1935. Tomsk, Sib. Phys.-Techn. Inst., Lab. für Elektronenforschung.)

ETZRODT.

**P. W. Burbidge** und **T. G. Moorcraft**, *Emissionsspektrum eines KBr-Krystalls unter Röntgenbestrahlung*. Vff. bestrahlen mit Mo-Röntgenstrahlen einen künstlichen KBr-Krystall. Dabei erhalten sie nach 24 Stdn. Belichtung drei Emissionsbanden bei  $\lambda$  5310, 4520 u. 3810 Å. Diese Banden kann man vergleichen mit den von ROOS (C. 1934. II. 3594) gefundenen Banden der Alkalihalogenidkrystalle bei Bestrahlung mit UV-Licht. (Nature, London 137. 278. 15/2. 1936. Auckland, N. Z., Univ.-College.)

GÖSSLER.

**Carlo Gorla**, *Die binären Systeme der Alkalimetalle*. II. (I. vgl. C. 1936. I. 2699.) Die therm. Analyse des Systems *Na-Cs* zeigt, daß eine Verb.  $\text{Na}_2\text{Cs}$  u. ein Eutektikum mit ca. 7% Na (—28°) vorliegt, im Einklang mit den Unters. von RINCK (C. 1934. I. 1152). — Bei den Legierungen von *K* u. *Cs* vereinigen sich Liquidus- u. Soliduskurve bei einem sehr ausgeprägten Minimum bei —45° (ca. 22% K). Ob eine dementsprechende Verb. KCs vorliegt, ist nicht klargestellt; im übrigen Diagramm finden sich feste Lsgg. Die bei —45° schm. Mischung von 22% K u. 78% Cs ist die Legierung mit dem tiefsten bisher bekannten F. — Das System *Cs-Rb* weist ein Eutektikum bei —39° mit ca. 13% Rb auf. Verbbl., auch solche labiler Natur, sind nicht erkennbar, auch nicht feste Lsgg. (Gazz. chim. ital. 65. 1226—30. 1935. Turin, Techn. Hochsch., Lab. f. allg. u. angewandte Chemie.)

R. K. MÜLLER. 4

**W. G. Burgers** und **J. J. A. Ploos van Amstel**, *Kinematographische Aufnahmen der  $\alpha \rightleftharpoons \gamma$ -Eisenumwandlung mit dem Elektronenmikroskop*. Es wird die Umkrystallisation, die der Umwandlung des Fe vom  $\alpha$ - in den  $\gamma$ -Zustand parallel geht, im Elektronenmikroskop beobachtet u. kinematographiert. (Nature, London 136. 721. 2/11. 1935. Eindhoven, Holland, Naturkundig Labor. der N. V. Philips Gloeilampenfabrieken.)

BRÜCHE.

**C. F. Elam**, *Umkrystallisation bei allotropen Umwandlungen*. Der Vf. erinnert im Anschluß an die vorst. referierte Arbeit an seine älteren, lichtopt. Unters. ähnlicher Art. (Nature, London 136. 917. 7/12. 1935. Cambridge, Engineering Labor.)

**J. G. Thompson**, *Große Einkrystalle von Kupfer. Eine vereinfachte Herstellungs-methode*. Es wird eine Abänderung der BRIDGMAN-Methode (Proc. Amer. Acad. Arts Sci. 60 [1924—1925]. 305—383) zur Herst. von Metalleinkrystallen beschrieben. Es konnten *Cu*-Einkrystalle von 8—10 cm Länge u. ca. 6 cm Durchmesser erhalten werden. Hinsichtlich der Einzelheiten von Ofen u. Tiegeldimensionen vgl. die Originalarbeit. Aus einem solchen Einkrystall wurde eine Kugel gedreht, die nach geeigneter Ätzung an ihrer Oberfläche eine vierkleeähnliche Figur zeigte. Die vier „Blätter“ wiesen eine (110)-Orientierung auf. Diese Art der Best. der Krystallorientierung war die gleiche, wie die von HAUSSER u. SCHOLZ (C. 1927. II. 1325) verwendete. (Metals and Alloys 7. 19—21. Jan. 1936. Washington, Nat. Bureau of Standards.)

WERNER.

**W. H. George**, *Untergrenzen in einem nach der Methode von Bridgman gewachsenen Krystall*. Eine aus einem nach BRIDGMAN gezüchteten *Cu*-Einkrystall nach (3 1 1) geschnittene Platte zeigte nach dem Anätzen mkr., daß der Einkrystall in eine große Anzahl kleiner Krystallite zerfallen war. Sowohl mkr., wie röntgenograph. wurde festgestellt, daß die kleinen Krystallite wie im Einkrystall orientiert waren. Außerdem wurden eine große Anzahl von „Untergrenzen“ beobachtet, so daß der Eindruck einer „Aderstruktur“ vorherrscht. Die Entstehung dieser Struktur kann nicht auf Beanspruchung infolge Abschreckens zurückgeführt werden, da der untersuchte Einkrystall langsam abgekühlt war. Außerdem ist es möglich, die Bldg. einer Aderstruktur in polykrystallinem *Cu* durch Abschrecken von 1000° zu verhindern. (Nature, London 136. 392. 1935. Sheffield, Univ.)

GOTTFRIED.

**G. Tammann und F. Laass**, *Über die Krystallitenorientierung in einem Nickelgußstück und ihre Änderung beim Walzen und bei der Rekrystallisation*. Die Best. der Krystallitenorientierung erfolgt durch Beobachtung der Reflexion der Krystallite beim Drehen um 360° nach vorhergegangener Ätzung mit  $\text{KClO}_3$ — $\text{HCl}$ ,  $\text{HNO}_3$ . Im Ni-Gußstück liegen nach der Mitte hin besonders viele Krystallite, die mit einer Würfelachse senkrecht zur Abkühlungsfläche stehen. In der Nähe der Abkühlungsfläche liegen hauptsächlich Oktaederebenen. Dies Verh. des Ni-Gusses ähnelt dem des Al-Gusses (TAMMANN u. HEINZEL, C. 1927. II. 2345), unterscheidet sich aber stark von dem des Kupfergusses (TAMMANN u. MEYER, Z. Metallkunde 18. [1926]. 176), bei dem parallel zur Abkühlungsfläche vorwiegend Würfelachsen liegen. — Aus dem Gußstück werden parallel zur Abkühlungsfläche Plättchen geschnitten, die gewalzt werden. Zunächst wird ein Anwachsen des prozentualen Anteils der Würfelachsen bis zu einem Walzgrade von 30% beobachtet. Der prozentuale Anteil der Oktaederebenen nimmt zunächst ab. Oberhalb von 30% Walzgrad nimmt der prozentuale Anteil der Würfelachsen rapide ab, während der der Oktaederebenen ansteigt bis zu 94% der Zahl der ausgemessenen Krystallite bei einem Walzgrade von 90%. Der prozentuale Anteil der Rhombendodekaederebenen vermindert sich stetig. Bei Walzgraden von mehr als 80% beginnt Querteilung der Krystallite, u. beim Ätzen treten dunkle Flecken auf. Cu zeigt dies Verh. bereits bei 40% Walzgrad. Al erst bei mehr als 95% Walzgrad. — An einem Walzplättchen von 33% Walzgrad werden Rekrystallisationsverss. unternommen. Von 500—700° bleibt die Korngröße u. die Orientierung der Krystallite unverändert. Erst bei 750° zerfallen die Krystallite in sehr kleine Körner. Die Krystallitenorientierung, die sich beim Erhitzen auf 1300° einstellt, ist nahezu die gleiche, wie die auf der Abkühlungsfläche eines Gußstückes. (Z. Metallkunde 27. 86—88. 1935.) WERNER.

**V. Fischer**, *Ein Zustandsschaubild für Vierstofflegierungen*. Es wird gezeigt, daß das vom Vf. für Dreistofflegierungen entwickelte ebene orthogonale Diagramm (C. 1934. II. 503) ohne weiteres auch auf Legierungen mit beliebig vielen Bestandteilen erweitert werden kann. Die neue Darst.-Weise wird an dem System Mn-Cu-Fe-Ni als Beispiel erläutert. (Z. Metallkunde 27. 88—89. 1935.) WERNER.

**Kanzi Tamaru und Atomi Osawa**, *Über eine weitere Untersuchung des Zustandsdiagramms im System Nickel-Zinn*. Bei früheren Unterss. des Systems Ni-Zn (C. 1933. I. 842) beobachteten Vf. bei der Abkühlung von Proben mit einem Geh. von etwa 10—11% Ni eine anomale Ausdehnung, die häufig zum Zerbrechen der Tiegel führte. Die Ursache dieser Erscheinung wird untersucht, u. weiterhin alle im System vorkommenden Phasen ( $\alpha$ — $\epsilon$ ) einer Röntgenanalyse unterzogen. Ergebnisse: 1. Es wird eine peritekt. Rk. bei 517° im Bereiche von 0,5—13,5% Ni beobachtet. Die  $\epsilon$ -Phase enthält 10,9% Ni. 2. Durch D.-Messungen wird festgestellt, daß Legierungen mit 10 bis 11% Ni bei der Bldg. der  $\epsilon$ -Phase eine Volumzunahme von etwa 3% aufweisen. 3. Der  $\alpha$ -Mischkrystall hat ein kub.-flächenzentriertes Gitter. Das Gitterparameter steigt steil an bis etwa 20% Zn u. erreicht darauf in langsamerem Anstiege das Maximum bei 38,9% Zn mit 3,592 Å. 4. Der  $\beta$ -Mischkrystall hat ein raumzentriertes tetragonales Gitter,  $a = 2,724$  Å,  $c = 3,168$  Å,  $c/a = 1,163$ . 5. Die  $\gamma$ -Phase hat ein kub.-raumzentriertes Gitter,  $a = 8,927$  Å, mit 52 Atomen in der Elementarzelle. Für die  $\gamma$ -Phase wird die Formel  $\text{Ni}_3\text{Zn}_{10}$  angegeben. 6. Die  $\delta$ -Phase hat ein flächenzentriertes tetragonales Gitter mit den Konstanten  $a = 3,867$  Å,  $c = 9,254$  Å,  $c/a = 0,8278$ . Die  $\epsilon$ -Phase hat tetragonale Struktur mit 50 Atomen in der Elementarzelle.  $a = 8,922$  Å,  $c = 9,254$  Å,  $c/a = 1,0372$ . Für die  $\epsilon$ -Phase wird die Formel  $\text{Ni}_3\text{Zn}_{22}$  angegeben (10,9% Ni) (Sci. Rep. Tôhoku Imp. Univ. [1] 23. 794—815. 1935.) WERNER.

**Robert Blondel und Paul Laffitte**, *Über die Konstitution der Antimon-Zinn-Zinnlegierungen*. Die dem Dreistoffsystem zugrunde liegenden binären Systeme wurden bereits für Sb-Zn von TAKEI (C. 1928. I. 2070), für Sn-Zn von LORENZ u. PLUMBRIDGE (Z. anorg. allg. Chem. 83 [1913]. 228), u. für Sb-Sn von IWASÉ, AOKI u. ÔSAWA (C. 1931. II. 2381) untersucht. Die Vf. bestätigen durch eigene Unterss. im wesentlichen die Ergebnisse der genannten Autoren. Im System Sn-Sn liegt die Löslichkeitsgrenze für Zinn im Zinn bei 2,5% Zn. Im System Sb-Zn konnte die bereits von IWASÉ (l. c.) aufgefundene allotrope Umwandlung der Verb.  $\text{Sb}_2\text{Sn}_3$  ( $b_1 \rightleftharpoons b_2$ ) bei 325° bestätigt werden. — Weiterhin wurde durch therm. Analyse das System Sb-Sn-Zn untersucht u. das Gleichgewichtsdiagramm aufgestellt. Es enthält drei ternäre Peritektica:  $p_1$  (Sb 0,5; Sn 91,5; Zn 8),  $p_2$  (Sb 8; Sn 91; Zn 1),  $p_3$  (Sb 53; Sn 40; Zn 7). Diese Peritektica geben zu drei Umwandlungen Veranlassung:

$p_1$ : Schmelze  $p_1 + \text{Krystall ZnSb} \rightleftharpoons \text{Krystall Zn} + \text{Krystall c}$  bei  $197,5^\circ$ ;

$p_2$ : Schmelze  $p_2 + \text{Krystall b} \rightleftharpoons \text{Krystall c} + \text{Krystall SbZn}$  bei  $235^\circ$ ;

$p_3$ : Schmelze  $p_3 + \text{Krystall a} \rightleftharpoons \text{Krystall b} + \text{Krystall c}$  bei  $395^\circ$ .

Den Krystallarten  $a$ ,  $b$  u.  $c$  entsprechen im binären System eine feste Lsg. mit 95% Sb ( $a$ ), u. 42% Sb ( $b$ ) (ungefähr entsprechend der Verb.  $\text{Sb}_2\text{Sn}_3$ ) u. schließlich im ternären System bei  $\gamma'$  ein zinnreicher Mischkrystall  $c$ . — Links der Linie  $\gamma' D'$  wurde nur ein Invarianzpunkt  $p_1$  gefunden, woraus eine Zers. der Verb.  $\text{Zn}_3\text{Sb}_2$  u.  $\text{Zn}_4\text{Sb}_3$  folgt, entsprechend den Rkk.  $\text{Zn}_3\text{Sb}_2 \rightleftharpoons 2 \text{ZnS} + \text{Zn}$  u.  $\text{Zn}_4\text{Sb}_3 \rightleftharpoons 3 \text{ZnSb} + \text{Zn}$ . (C. R. hebd. Séances Acad. Sci. 200. 1472. 1935.) WERNER.

**Emile Elchardus und Paul Laffitte**, *Über die Konstitution der magnesiumreichen Magnesium-Zink-Siliciumlegierungen*. Frühere Unters. der Vf. über dieses System (C. 1934. I. 2035) werden in der vorliegenden Arbeit vervollständigt. Es wird ein labiles, bei  $932^\circ$  schm. Silicid  $\text{Mg}_2\text{Si}$  aufgefunden. Im binären System Mg-Si bildet diese Verb. ein bei  $575^\circ$  schm. Eutektikum mit 2,7% Si. Entsprechend wird für das ternäre System Mg-Zn-Si die Möglichkeit des Vorhandenseins zweier Systeme, eines stabilen u. eines instabilen, gefolgert. Das Existenzgebiet dieser beiden Phasen wird für den festen Zustand untersucht. — Im stabilen System stellt das Gleichgewichtsdiagramm mit den Schnittpunkten  $\text{Mg-MgZn}_2\text{-Mg}_2\text{Si}$  ein ternäres Eutektikum dar, dessen Zus. in der früheren Arbeit angegeben wurde. — Das labile System  $\text{Mg-MgZn}_2\text{-Mg}_2\text{Si}$  ist dem vorhergehenden ähnlich. Es ist ebenfalls ein ternäres, bei  $314^\circ$  schm. Eutektikum von der Zus. Mg 51,85%, Zn 47,7%, Si 0,45%. (C. R. hebd. Séances Acad. Sci. 200. 1938 bis 1940. 1935.) WERNER.

**Anton Peterlin**, *Schlüsse auf die Orientierung von Flüssigkeitsmolekülen aus dem Röntgenstreubild*. Es wurde für fl.  $\text{CCl}_4$  das Röntgenstreubild berechnet, wobei die Orientierung der Moll. berücksichtigt wurde. Vergleich der so erhaltenen Kurve zeigte gute Übereinstimmung mit der experimentell von PIERCE (C. 1932. I. 910) erhaltenen. Als Ladungswerte wurden für die Cl- u. C-Atome 1 bzw.  $4 \times 0,82 \times 10^{-19}$  benutzt. Es zeigte sich, daß die Orientierung der Nachbarmoll. in Fl. auch noch bei größeren Abständen stattfindet, als dies auf Grund der Wechselwrkg. der Moll. zu erwarten ist, sofern man sie nach dem einfachen Gasmodell berechnet. (Physik. Z. 37. 43—52. 15/1. 1936. Ljubljana [Jugoslawien], Physikal. Inst. Univ.) GOTTFRIED.

**J. Frenkel**, *Der flüssige Zustand und die Theorie des Schmelzens*. II. *Die Theorie des Schmelzens und der Krystallisation*. (I. vgl. C. 1936. I. 2679.) Ähnlich wie zwischen dem fl. u. gasförmigen Zustand ein kontinuierlicher Übergang besteht, auf dem die VAN DER WAALSsche Theorie aufgebaut ist, besteht ebenfalls ein kontinuierlicher Übergang zwischen dem fl. u. festen Zustand, nur mit dem Unterschied, daß im ersten Fall nur eine abhängige Variable — der Druck bei konstant gehaltener Temp. — im zweiten noch eine zweite zu berücksichtigen ist, nämlich der Grad der Regelmäßigkeit der Anordnung als Funktion des Volumens. Von diesem Gesichtspunkt ausgehend, entwickelt der Vf. rein theoret. eine angenäherte Theorie des Gleichgewichtes zwischen Krystall u. Fl. u. in diesem Zusammenhang die  $(p, v)$ -Isotherme eines Krystalls. Die drei Aggregatzustände gasförmig, fl., fest können danach als drei Schritte einer einzigen kontinuierlichen Folge von homogenen Zuständen aufgefaßt werden, die im Prinzip durch eine isothermale Volumenänderung erhalten werden können. Auf der  $(p, v)$ -Isotherme sind sie voneinander getrennt durch zwei hakenförmige Gebiete, die einer charakterist. Instabilität entsprechen, die den Zerfall der einen Phase in zwei verschiedene homogene Phasen — Krystall-Fl., bzw. Fl.-Gas — verursacht. (Acta physicochimica U. R. S. S. 3. 913—38. 1935. Leningrad, Physikal.-techn. Inst.) GOTTFRIED.

**C. V. Raman und B. V. Raghavendra Rao**, *Natur der Wärmebewegung in Flüssigkeiten*. Es werden Aufnahmen der Struktur der unter  $180^\circ$  an einer Fl.-Säule von  $\text{CCl}_4$  gestreuten Hg-Linien 4046, 4078 u. 4358 Å (wassergekühlter Hg-Bogen niedriger D.) wiedergegeben. Die Aufnahmen wurden mit einem FABRY-PEROT-Etalon für jede Wellenlänge bei 2 Temp. ( $30$  u.  $70^\circ$ ) hergestellt. — Mit steigender Temp. wird bei  $40^\circ$  eine sehr bemerkenswerte Änderung in der Struktur der gestreuten Strahlung beobachtet. Die beiden BRILLOUIN-Komponenten mit einer durch die Schallgeschwindigkeit in der Fl. gegebenen Dopplerverschiebung, die bei niedrigen Temp. gut definiert sind, werden beim Erhitzen breiter, bewegen sich auf die zentrale Komponente hin zu u. fallen schließlich prakt. mit ihr zusammen. Gleichzeitig wird die zentrale Komponente intensiver. Die Ansicht, daß die Wärmeenergie einer Fl. aus geordneten Schallwellenzügen besteht, ist also mit steigender Temp. der Fl.

immer weniger zutreffend. (Nature, London **135**. 761. 1935. Bangalore, Indian Inst. of Science, Dept. of Physics.) SKALIKS.

A<sub>2</sub>. Elektrizität. Magnetismus. Elektrochemie.

**Harvey L. Curtis, Charles Moon und C. Matilda Sparks**, *Eine Absolutbestimmung des Ohm*. Präzisionsbest. des absol. Ohm aus der mittleren Sonnensekunde u. dem absol. Henry. Mit der mittleren Sonnensekunde wurde ein piezoelekt. Oscillator geeicht, welcher einen 100 Hz-Oscillator steuerte. Die Selbstinduktion von drei verschiedenen Kreispulen wurde aus den geometr. Daten berechnet. Mit Hilfe einer Wechselstrombrücke wurde der Widerstand durch die Induktivität u. eine Hilfskapazität gemessen, die ihrerseits mit einer MAXWELL-Brücke (Ladung-Entladung) mit dem Widerstand u. der Zeiteinheit geeicht wurde. Das Ergebnis ist: 1 Nat.-Bur.-Stand.-Ohm = 1,000450 absol. Ohm mit einem Fehler von weniger als 20 Millionstel. (J. Res. Nat. Bur. Standards **16**. 1—82. Jan. 1936. Washington, Bureau of Stand.) ETZ.

**Pierre Trunel**, *Das permanente elektrische Moment und die Struktur des Phosphor-pentachlorids*. Unter Vernachlässigung der Infrarotpolarisation findet Vf. vermittels der DEBYESchen Gleichung für  $\text{PCl}_5$  in  $\text{CS}_2$  oder  $\text{CCl}_4$  ein elektr. Moment von  $0,8(7) \times 10^{19}$  e.s.E. Die daraus zu schließende Dissymmetrie des Mol. ist entweder auf eine Verschiedenheit der 5 Cl-Atome oder auf nicht ebenen Bau zurückzuführen. Eine Entscheidung zwischen diesen beiden Hypothesen ist noch nicht möglich. (C. R. hebdom. Séances Acad. Sci. **202**. 37—39. 6/1. 1936.) G. P. WOLF.

**H. Braune und R. Linke**, *Über die Dielektrizitätskonstanten der Mercurihalogenide*. Durch Unters. des RAMAN-Effektes der Hg-Halogenide in gel. u. gasförmigen Zustand (C. 1933. I. 1585) hatte sich ein gradliniger Bau der Moll. ergeben. Vff. können durch Best. der DEE. der Halogenide in gasförmigem Zustand über ein größeres Temp.-Intervall dieses Ergebnis bestätigen: sie finden Unabhängigkeit der Molekularpolarisationen von der Temp. Ein Kondensator für höhere Temp. wurde entwickelt u. beschrieben. Untersucht wurden  $\text{HgCl}_2$ ,  $\text{HgBr}_2$  u.  $\text{HgJ}_2$  (mehrmals im Hochvakuum dest.). Die Verbb. haben kein Dipolmoment. Die Atompolarisationen sind prakt. gleich (6,4, 7,2, 6,7), aus ihnen wird die Größe der Bindungsmomente Hg-Halogen berechnet. Bestätigung des von einer reinen Ionenbindung abweichenden Bindungscharakters der Hg-Halogenide. (Z. physik. Chem. Abt. B. **31**. 12—17. Dez. 1935. Hannover, Inst. für Physikal. Chemie.) G. P. WOLF.

**Adolf Smekal**, *Zum Mechanismus der Elektrizitätsleitung fester Ionenleiter*. Theoret. Betrachtungen über Gitterleitung u. die Einzellückenbildungsarbeiten. Berechnung dieser Arbeiten für Alkalihalogenide unter der Voraussetzung, daß man von einer Gitterverzerrung in der Nachbarschaft einer Lücke absehen kann, führten zu positiven Bildungsarbeiten. Ebenso ergab sich für die Alkalihalogenide mit kleinem Kation u. großem Anion, daß die Gitterenergie größer ist als die Summe der Einzellückenbildungsarbeiten für Kation u. Anion. (Physik. Z. **27**. 150—53. 1/3. 1936. Halle, Inst. f. theoret. Physik, Univ.) GOTTFRIED.

**H. R. Kiehl**, *Die elektrische Leitfähigkeit von Glas*. Teil III. *Strom-Spannungs-Beziehungen bei hochohmigen Schichten*. (II. vgl. C. 1935. I. 3384.) In Fortführung der früheren Arbeiten werden einige Wrkgg. auf die Strom-Spannungs- u. Temp.-Abhängigkeiten beschrieben, welche durch die Bldg. „imprägnierter“ Schichten in der Nähe der Elektroden hervorgerufen werden. Für „nichtimprägnierte“ Proben scheint das OHMSche Gesetz gültig zu sein. Bei „Imprägnierung“ waren die verschiedensten Gesetzmäßigkeiten zu beobachten, je nach Art der Schichten. Möglicherweise sind diese Schichten von Bedeutung für die elektr. Leitfähigkeit von Glas u. anderen Isoliermaterialien bei höheren Feldern u. Temp. Wahrscheinlich erklären sich durch sie auch einige der scheinbaren Unstimmigkeiten in den vorhandenen Meßwerten. (Physics **7**. 20—25. Jan. 1936. Pennsylvania State College.) ETZRODT.

**A. Gemant**, *Leitfähigkeit von Ölen und Wachsen*. Vf. fand (C. 1932. II. 1131) einen negativen Tempkoeff. der Leitfähigkeit bei schweren Ölen in der Nähe des Verfestigungspunktes. Ein analoger Effekt wurde von JACKSON (C. 1934. I. 3836; II. 1098) bei Paraffinwachs entdeckt. Vf. hält diese Erscheinung für ein Charakteristikum der Öle u. Wachse mit KW-stoffen. u. gibt dafür folgende theoret. Vorstellung: Der Übergang zwischen dem Glaszustand u. dem kristallinen Zustand in einer Mischung wie Öl muß sich über einen gewissen Temp.-Bereich erstrecken. Die Leitfähigkeit des Öls ist deshalb in diesem Gebiet diejenige eines Zweiphasensystems. Aus den extrapolierten Temp.-Kurven ist zu schließen, daß die Leitfähigkeit der Glasphase im Über-

gangsgebiet niedriger ist als die der krystallinen Phase. Das Gebiet des negativen Temp.-Koeff. läßt sich somit leicht durch eine mit sinkender Temp. fortschreitende Krystallisation erklären. Diese Annahme erfaßt gleichzeitig die im Schmelzgebiet besonders hervortretende dielekt. Absorption. Auf Grund dieser Vorstellungen sollte es möglich sein, aus den Temp.-Kurven bestimmter Öle u. Wachse die relativen Anteile der Komponenten gegebener FF. zu bestimmen, u. damit Schlüsse auf die chem. Zus. eines solchen Stoffes zu ziehen. (Nature, London 135. 912. 1935. Oxford, Univ., Engineering Lab.) ETZRODT.

**A. M. Lasarew und I. N. Raschtschektajew**, *Elektrische Leitfähigkeit und Assoziation in polymerisierenden flüssigen Dielektriken*. Es wird festgestellt, daß die elektr. Leitfähigkeit von polymerisierenden Ölen ausschließlich durch die Ionenbeweglichkeit bestimmt wird, wobei die Änderung der makroskop. Zähigkeit proportional der Änderung der mkr. Zähigkeit geht. Temp.-Erhöhung beeinflußt lediglich die sekundären Assoziationskomplexe. Zwischen 20 u. 100° erfolgt keine Vergrößerung der Zahl der Elektrizitätsträger durch elektrolyt. Dissoziation. Die Steigung der Exponentialcharakteristik der Leitfähigkeit u. der Viscosität [ $\ln \sigma = f(1/T)$  u.  $\ln \eta = f(1/T)$ ] wird größer mit zunehmender Polymerisation. Elektr. Leitfähigkeit u. Zähigkeit verschiedener Polymerisationsprodd. sind durch die Beziehung verknüpft:  $\sigma \eta^n = \text{const.}$ , wobei  $n \cong 1$  u.  $\text{const.}$  eine nur von den wenigen freien Ionen des Polymerisationsprod. abhängige Größe ist. Da sich der Säuregrad mit dem Polymerisationsgrad ändert, wird auch durch  $\sigma \eta^n = \text{const.}$  eine charakterist. Kurve der Polymerisationsprodd. ausgedrückt. Für  $t$  konstant gilt für Leitfähigkeit u. Viscosität folgende Beziehung:  $\sigma \eta^v = \text{const.}$ , wobei  $v < 1$  ist; der Koeff.  $v$  bestimmt die Intensität der mit der Zunahme des Säuregrades verbundenen zerstörenden Vorgänge. Vff. stellen fest, daß die von ihnen ausgeführten Messungen tiefere Einblicke in die Vorgänge bei der Polymerisation der Öle gewähren. Die Unters.-Methoden werden beschrieben u. die einzelnen Vers.-Ergebnisse diskutiert. (J. techn. Physik [russ.: Shurnal technitscheskoi Fiziki] 5. 1206—19. 1935.) SCHACHOWSKOY.

**W. Rogowski und A. Wallraff**, *Fremdionisierung und Durchschlagssenkung bei Gasen*. Es wird experimentell nachgewiesen, daß die Durchschlagssenkung durch Fremdionisierung anfänglich dem Wurzelgesetz von ROGOWSKI u. FUCHS folgt. Für sehr hohe Fremdionisierungen wächst die Durchschlagssenkung langsamer an u. nimmt schließlich mit der 4. Wurzel aus der Fremdstromdichte zu. (Z. Physik 97. 758—64. 25/11. 1935. Aachen, Techn. Hochschule.) KOLLATH.

**E. C. S. Megaw**, *Grundeigenschaften von Elektronenschwingungen*. Vf. stellt experimentell fest, daß Elektronenschwingungen ohne jeden äußeren Resonanzkreis erzeugt werden u. eine einzelne Frequenz haben können. (Nature, London 137. 189 bis 190. 1/2. 1936. Wembley, Res. Lab. d. Gen. Electr. Comp.) KOLLATH.

**W. R. Harper**, *Über die Theorie der Kombinationskoeffizienten für große Ionen: Eine Korrektur*. Vf. erklärt, daß in seiner früher (vgl. C. 1934. II. 2806) veröffentlichten Theorie ein zahlenmäßiger Fehler vorhanden ist u. gibt an, welche Änderungen sich dadurch für die Schlußgleichungen ergeben. Die früher gegebenen Werte sind zu ändern, wenn auch die Form der Kurven erhalten bleibt. Der Anziehungsfaktor ist nicht 8,7, sondern 3,4, ein Wert, der jetzt gut mit dem Experiment übereinstimmt. (Philos. Mag. J. Sci. [7] 20. 740. 1935.) GAEDE.

**M. P. Bernadiner und N. D. Morguliss**, *Die Zerstäubung einer monoatomaren Schicht von Thorium auf einer Wolframkathode bei Entladung in Quecksilberdämpfen*. (Vgl. C. 1935. I. 1503.) Vff. untersuchen die Vorgänge bei der kathod. Zerstäubung eines mit Th überzogenen W-Drahtes unter verschiedenen Vers.-Bedingungen. Sie stellen fest, daß die krit. Energie der auf die Kathode auftreffenden Ionen ( $V_0$ ) von der Temp. der mit Th überzogenen Kathode abhängig ist. Diesbzgl. Verss. wurden im Temp.-Intervall von 1600—2200° K durchgeführt. Weiterhin wird der Einfluß der D. des Elektronenstroms auf die krit. Energie untersucht u. festgestellt, daß mit zunehmender D.  $V_0$  zuerst ziemlich rasch abnimmt, um dann einem Grenzwert zuzustreben. Die Richtigkeit der Vers.-Ergebnisse wird diskutiert. Es wird versucht, die Vers.-Ergebnisse theoret. zu deuten u. die in der Literatur vorhandenen Unstimmigkeiten zu klären. (J. techn. Physik [russ.: Shurnal technitscheskoi Fiziki] 5. 1231—47. 1935.) SCHACHOWSKOY.

**H. Kurzke**, *Zur Frage der Austrittsleistungsänderungen im Schmelzpunkt der Metalle*. Die experimentell beobachteten Austrittsleistungsänderungen im F. lassen sich durch die verschiedenen im wesentlichen aus klass. Anschauungen entwickelten theoret. Formeln

nicht wiedergeben. Die von ROTHER u. BOMKE (C. 1934. I. 514. 3565; vgl. auch SOMMERFELD, C. 1934. I. 2879) unter Zugrundelegung der SOMMERFELDSchen Elektronentheorie entwickelte Darst. der Austrittsarbeit steht in guter Übereinstimmung mit den Beobachtungen, wobei noch eine plausible Annahme über die Änderung der Bindungsstärke der „freien“ Elektronen im F. zugrunde gelegt wird. Diese Betrachtungen sind indes nicht an die spezielle ROTHER-BOMKESche Formel gebunden, sondern setzen nur eine Darst. der Austrittsarbeiten in Differenzform voraus, wie sie die Elektronentheorie verlangt. Weiterhin muß man annehmen, daß die wesentliche Änderung des Oberflächenmembers, der äußeren Austrittsarbeit, im F. durch die Dichteänderung gegeben ist. (Z. Physik 98. 684—91. 3/2. 1936. Berlin, Physikal. Inst. d. Univ.) ETZ.

**D. Schenk**, *Elektronenoptische Untersuchungen über die Glühemission von Nickel in Caesiumdampf*. Aktivierter Ni-Kathoden wurden elektronenopt. untersucht. Die Aktivierung erfolgte durch Brennen der Kathode in Cs-Dampf oder durch dauerndes Aufdampfen von einer Cs-Oxydkathode aus. Dabei zeigt sich in ähnlicher Weise wie beim Ba das Strukturbild des Ni. In Übereinstimmung mit den integralen Emissionsmessungen wird beim Brennen der Kathode in Cs-Dampf ein Emissionsmaximum mit steigender Temp. erreicht. Bei 600° absol. ist die Emission zur Abldg. ausreichend, bei etwa 700° absol. liegt das Emissionsmaximum. Die einzelnen Krystallite erreichen diese Höchstemission bei etwas verschiedenen Temp. In der Nähe des Emissionsmaximums tritt deshalb auch ein Maximum des Bildkontrastes auf; außerdem findet eine Umkehr des Helligkeitsverhältnisses zweier Krystallite zueinander statt. (Z. Physik 98. 753—58. 3/2. 1936. Berlin-Reinickendorf, Physikal. Lab. d. AEG.-Forschungs-Inst.) ETZRODT.

**W. B. Nottingham**, *Thermionische Emission von Wolfram- und thorierten Wolframdrähten*. Umfassende Unters. zur Elektronenemission, vor allem zur Klärung der Unterschiede zwischen realer u. idealer Oberfläche. Es wird die Elektronenemission von Drähten aus reinem u. aus thoriertem W über einen Bereich von ein paar V verzögernder Spannung bis zu 1400 V beschleunigender Spannung, also über das ganze Emissionsgebiet vom Anlauf bis zur Sättigung mit besonderer Berücksichtigung des Feldes Null untersucht. Die Versuchsröhren u. die übrige Meßanordnung werden ausführlich beschrieben. Die Drähte wurden zur Ausschaltung des Spannungsabfalles während der Messung mit pulsierenden Strömen geheizt (Stromtorsteuerung). Ergebnisse: In der Energieverteilung der Elektronen fehlen die langsamen Elektronen. Ein empir. definierter Reflexionsfaktor vermag die beobachteten Werte für alle Temp. u. Aktivierungszustände von thoriertem W wiederzugeben. Zwischen den Werten von GERMER (1925) u. denen des Vf. herrscht Übereinstimmung. Die RICHARDSON-Geraden beim Felde Null zeigen, daß die Reflexion die beiden Größen  $A$  u.  $b$  der RICHARDSON-Gleichung beeinflußt. Die bezüglich der Reflexion korrigierten Werte sind nach Vf.  $A = 204$ ,  $b = 55\,100$  für reines W. Dieser  $A$ -Wert deutet auf einen negativen Temp.-Koeff., welcher durch einen besonderen Vers. auch verifiziert werden konnte. — Weiter werden neue Werte zur Elektronenemission in beschleunigenden Feldern für viele Aktivierungsstufen gegeben, welche große Abweichungen von der SCHOTTKYSchen Bildkrafttheorie aufweisen. An die Stelle der BECKERSchen Fleckentheorie, welche kurz erörtert wird, entwickelt Vf. eine einfachere Streifentheorie. Die BECKERSche Theorie kann den Reflexionseffekt nicht wiedergeben, da sie dem Aktivierungszustand des Drahtes nicht Rechnung trägt. Vgl. auch frühere Arbeiten des Vf. (C. 1935. I. 26. 201; II. 1513). (Physic. Rev. [2] 49. 78—97. 1/1. 1936. Cambridge, Massachusetts, Massachusetts Inst. of Technology, George Eastman Research Lab. of Physics.) ETZ.

**B. M. Wul** und **I. M. Goldman**, *Durchschlag beim inneren Photoeffekt*. Vf. untersuchen Steinsalzkrystalle auf ihre elektr. Durchschlagsfestigkeit. Die Unters. werden erstreckt sowohl auf ungefärbte als auch auf Krystalle, die durch eine Behandlung mit elektr. Strom bei erhöhter Temp. (650—700°) gefärbt worden sind. Letztere zeigen bei Belichtung bedeutende Photoströme. Auf diese Weise kann man Bedingungen realisieren, unter denen die Elektronenbeweglichkeiten sehr verschieden sind. Auf Grund der erhaltenen Resultate kommen die Vf. zur Ansicht, daß die elektr. Festigkeit der Steinsalzkrystalle von ihrer elektr. Leitfähigkeit unabhängig ist. Die Erniedrigung der Durchschlagsspannung, die bei den gefärbten Krystallen während der Belichtung beobachtet werden konnte, wird auf sekundäre Einflüsse zurückgeführt. Sekundäre Einfl. könnten sein: Erwärmung des Krystalls durch den Photostrom u. Deformationen des elektr. Feldes im Krystall durch Raumladungen. (J. techn. Physik [russ.: Shurnal tekhnicheskoi Fiziki] 5. 1200—05. 1935.) SCHACHOWSKOY.

**N. K. Saha**, *Über den Einfluß des Druckes auf den elektrischen Widerstand von Metallen*. Vff. berechnet den Druckkoeff. des elektr. Widerstandes der Metalle u. die Widerstandsänderung bei verschiedenen Drucken aus dem NORDHEIMSchen Modell des festen Ionenkrystalls unter Benutzung eines abgeschirmten COULOMBSchen Potentials. Für Au, Ag, Cu u. andere Metalle mit niedriger Kompressibilität wurden recht gute Werte gefunden. Die Ergebnisse werden verglichen mit denen von KROLL (C. 1933. II. 2649) nach der FERMI-Statistik-Form des Ionenpotentials. Weiter wird der spezif. Widerstand von Au, Ag, Cu, Na, K, Li nach beiden Methoden berechnet. Aus der Diskussion der Ergebnisse folgt, daß das COULOMBSche Potential zutreffender ist als das FERMISCHE. Für die Alkalien mit ihrer hohen Kompressibilität führt keine der beiden Potentialformen zu einem brauchbaren Ergebnis. (Indian J. Physics Proc. Indian Ass. Cultivat. Sci. 9. 623—35. 1935. Lahore, Univ. of the Punjab, Dept. of Phys.)

**Mildred Allen**, *Die Spannungskoeffizienten des Widerstandes der hexagonalen Krystalle Zink und Cadmium*. (Vgl. C. 1933. I. 3422.) Es wurden für Zink u. Cadmium die Spannungskoeff. des Widerstands als Funktionen der prim. u. sek. Orientierung der Krystalle in bezug auf die Achse der zylinderförmig gegossenen Metalle. In der von BRIDGMAN gegebenen u. von COOKSON modifizierten Theorie über die Änderung des durch Druck hervorgerufenen Widerstandes für trigonale Krystalle müssen für den vorliegenden Fall hexagonaler Symmetrie zwei der Koeff. Null werden. Die Verss. ergaben für Zn die folgenden Koeff.:  $\rho_{11} = (0,86 \pm 0,26) \times 10^{-11}$ ,  $\rho_{33} = (14,09 \pm 0,45) \times 10^{-11}$ ,  $\rho_{13} + \rho_{31} + \rho_{44} = (15,27 \pm 1,2) \times 10^{-11}$ , oder korrigiert  $(0,00 \pm 0,29) \times 10^{-11}$ ,  $(11,63 \pm 0,50) \times 10^{-11}$ ,  $(15,19 \pm 1,35) \times 10^{-11}$ . Berechnet man den Tensionskoeff. unter der Annahme regelloser Verteilung der Krystallite, so erhält man  $7,8 \times 10^{-6}$ . Da die experimentell gefundenen Werte  $\sim 3 \times 10^{-6}$  sind, muß angenommen werden, daß die Krystallite nicht vollkommen regellos verteilt sind. Im Einklang mit der Theorie wurde gefunden, daß die Koeff. unabhängig von der sekundären Orientierung sind. — Für Cd ergaben sich die folgenden Koeff. in obiger Reihenfolge:  $(6,08 \pm 0,33) \times 10^{-11}$ ,  $(16,3 \pm 0,53) \times 10^{-11}$ ,  $(11,7 \pm 1,7) \times 10^{-11}$  oder korrigiert  $(4,81 \pm 0,34) \times 10^{-11}$ ,  $(11,6 \pm 0,55) \times 10^{-11}$  u.  $(6,22 \pm 1,8) \times 10^{-11}$ . (Physic. Rev. [2] 49. 249—53. 1/2. 1936. Mount Holyoke College, Phys. Dep.)

GOTTFRIED.

**A. Sieverts und H. Brüning**, *Der elektrische Widerstand wasserstoffbeladener Tantaldrähte*. Zum Abschluß einer Reihe von Arbeiten (vgl. C. 1936. I. 1577) teilen Vff. die Ergebnisse an Ta-Drähten mit. Es wurden bei 600°, 500°, 400° u. bei Drucken bis 1 at aufwärts gleichzeitig Wasserstoffabsorption u. Widerstandsänderung gemessen. Bei 600° u. 500° ist die gel. H<sub>2</sub>-Menge der Quadratwurzel aus dem Druck recht genau proportional, bei 400° gab es merkliche Abweichungen. Die Widerstandszunahmen sind bei 600° u. 500°, angenähert auch bei 400° der gel. H<sub>2</sub>-Menge u. damit auch der Wurzel aus dem Druck proportional. Die gleichen Regelmäßigkeiten wie für Ta-H<sub>2</sub> gelten auch für Pd-H<sub>2</sub> im Gebiet niedriger Wasserstoffgeh. In beiden Fällen erstreckt sich ihr Gültigkeitsbereich nur soweit, als der Wasserstoff ohne Bldg. einer neuen Phase gel. wird. (Z. physik. Chem. Abt. A. 174. 365—69. 1935. Jena, Chem. Lab. d. Friedrich-Schiller-Univ. und Hanau.)

ETZRODT.

**W. H. Keesom und P. H. van Laer**, *Relaxationserscheinungen beim Übergang vom supraleitenden in den nichtsupraleitenden Zustand*. Der zeitliche Verlauf des Überganges vom supraleitenden in den nichtsupraleitenden Zustand wurde an Sn gemessen. Geht der Übergang unter einem konstanten äußeren Magnetfeld mit steigender Temp. vor sich, so tritt eine Relaxationszeit von mehreren sec auf. Beim Übergang infolge Anstiegs des äußeren Magnetfeldes tritt keine derartige Verzögerung, wenigstens nicht um Sekunden auf. Diese experimentellen Tatsachen stehen im Einklang mit der Vorstellung, daß beim Erreichen der Schwellenkurve eine schwache Kupplung zwischen Atomgitter u. dem System der supraleitenden Elektronen statthat, sowie daß zwischen äußerem Magnetfeld u. dem System der supraleitenden Elektronen eine ebenso feste Kupplung wie zwischen nichtsupraleitenden Elektronen u. Atomgitter besteht. (Physica 3. 173—81. 1936. Leiden, Kamerlingh Onnes Lab.)

ETZRODT.

**A. D. Misener und J. O. Wilhelm**, *Die Supraleitfähigkeit dünner metallischer Schichten*. In einer früheren Unters. (C. 1935. I. 2321) über die Supraleitfähigkeit dünner Sn-Schichten hatten Vff. gezeigt, daß die Übergangtemp. eine Dickenfunktion ist, u. daß es scheinbar eine untere Dickengrenze gibt, unterhalb welcher Schichten nicht supraleitend werden. Es ergab sich auch, daß die SILSBEESche Hypothese nicht anwendbar ist. Da die Vermutung nahe liegt, daß diese Besonderheiten des Sn in der



Existenz der nicht supraleitenden allotropen Modifikation begründet ist, wurden jetzt die gleichen Verss. mit Pb ausgeführt. Es ergab sich jedoch auch hier, daß der Einfluß des Stromes auf die Übergangstemp. nicht mit der SILSBEESchen Hypothese in Einklang zu bringen ist. Durch vergleichende Strom- u. Magnetfeldverss., zum Teil an Sn-Folien, wird gezeigt, daß es sich dabei offenbar um einen geometr. Effekt der Feldverteilung handelt. — Ergänzend wird mitgeteilt, daß die früher gemessenen Sn-Folien bei der Wiederholung der Messung nach 6 Monaten das gleiche Verh. wie früher zeigten. (Trans. Roy. Soc. Canada. Sect. III. [3] 29. 5—11. 1935. Toronto, Univ., The Mc Lennan Lab., Dep. of Physics.)

ETZRODT.

**A. D. Misener, H. Grayson Smith und J. O. Wilhelm**, *Der Einfluß von Magnetfeldern auf die Supraleitfähigkeit dünner Zinnschichten*. (Vgl. C. 1935. I. 2321 u. vorst. Ref.) Vff. untersuchen die Störung der Supraleitfähigkeit in dünnen Sn-Folien durch äußere Magnetfelder. Die Ergebnisse sind zu unübersichtlich, als daß quantitative Schlüsse gezogen werden könnten. Immerhin ließ sich folgendes feststellen: Die krit. Feldstärke, welche die Supraleitung beseitigt, ist bei dünnen Schichten beträchtlich höher, als im gewöhnlichen massiven Sn. Transversal sind die krit. Felder höher als longitudinal. Der magnet. Übergang aus dem supraleitenden in den n. Zustand geht bei dünnen Schichten sehr allmählich vor sich u. zeigt eine ausgeprägte Hysterese. Diese magnet. Anomalien sind noch recht groß für wesentlich dickere Schichten als  $0,9 \mu$ , von wo ab der n. Temp.-Übergang beginnt, dickenabhängig zu werden. Das krit. Magnetfeld bei bestimmter Temp. wird kleiner, wenn der Strom durch die Probe steigt. Dem Eigenfeld des Stromes kann diese Verschiebung nicht voll zugeschrieben werden. Vielmehr muß man schließen, daß die Beeinflussung der Übergangspunkte durch Stromanstieg einen eigentlichen Stromeffekt darstellt u. nicht einen solchen eines Magnetfeldes. Es dürfte bei gegebenen Bedingungen eine maximale Stromdichte für den Suprastrom existieren. (Trans. Roy. Soc. Canada. Sect. III. [3] 29. 13—21. 1935. Toronto, Univ., Mc Lennan Lab.)

ETZRODT.

**H. Grayson Smith und F. G. A. Tarr**, *Ein supraleitendes Galvanometer*. Die übliche Magnetometermethode zur Messung von Dauerströmen in Supraleitern versagt für kleine Ströme. Vff. haben ein vollkommen supraleitendes Drehspulgalvanometer entwickelt, welches gerade zur Beobachtung kleiner Ströme geeignet ist. Die Drehspule aus dünnem Pb-Draht ist an einem Phosphorbronzdraht mit Drehspiegel an einer Suspension außerhalb des Kältebades aufgehängt u. schwingt selber in fl. He, innerhalb des von zwei Cu-Spulen erzeugten Magnetfeldes. Vor äußeren Störfeldern wird das System abgeschirmt durch einen supraleitenden Pb-Zylinder. Verbindet man die Enden der Galvanometerspule mit einem Supraleiter, so erhält man einen Stromkreis mit Selbstinduktion ohne OHMSchen Widerstand. Ein Dauerstrom wird deshalb Schwingungen des Systemes veranlassen, welche nur der schwachen mechan. Dämpfung unterliegen. Diese Schwingungen sind tatsächlich zu beobachten; da sie der Anwendung des Instrumentes hinderlich sind, erhielt das System zur Stabilisierung noch eine zusätzliche Öldämpfung. In der letzten Ausführung besitzt das Instrument eine Empfindlichkeit von  $5 \cdot 10^{-5}$  Amp./mm. — Mit dem Instrument wurde die Existenz von Dauerströmen in einer an das System angeschlossenen supraleitenden Sn-Spule direkt nachgewiesen. Weitere Anwendungsmöglichkeiten des supraleitenden Galvanometers sind: Unterss. des thermoelekt. Effektes in den Übergangsbereichen, Unterss. des HALL-Effektes in Supraleitern, Verss. zur Verteilung der Dauerströme u. zum magnet. Verh. der supraleitenden Legierungen. (Trans. Roy. Soc. Canada. Sect. III. [3] 29. 23—35. 1935. Toronto, Univ., Mc Lennan Lab., Department of Physics.) Etz.

**E. F. Burton, H. Grayson Smith und F. G. A. Tarr**, *Ein völlig supraleitendes Galvanometer*. Gekürzte Wiedergabe der vorst. referierten Arbeit. (Nature, London 135. 906. 1935.)

ETZRODT.

\* **Börje Svensson**, *Ferromagnetische Widerstandserhöhung der Kupfer-Nickellegierungen*. An neun Cu-Ni-Legierungen mit Konzentrationsunterschieden von je etwa 10% wird der spezif. elektr. Widerstand zwischen  $0^\circ$  u.  $500^\circ$  gemessen. Das Hauptziel der Arbeit ist, den Maximalwert von  $\rho_T$ , dem ferromagnet. Anteil des spezif. elektr. Widerstands, zu ermitteln, der bei höheren Temp. erreicht wird. Dazu wurde der Widerstandswert von KRUPKOWSKI u. DE HAAS (C. 1929. I. 26. 1310) am absol. Nullpunkt, der den Mischkristallwiderstand  $\rho_M$  angibt, benötigt. Aus dem linearen Temp.-Verlauf des Widerstands oberhalb des Curiepunkts wird der 3. Bestandteil,

\*) Magnetochem. Unters. organ. Verbb. vgl. S. 3303.

der therm. Widerstandsanteil  $\varrho_T$ , bestimmt. Da  $\varrho = \varrho_F + \varrho_M + \varrho_T$  ist, ist also auch  $\varrho_F$  bekannt.  $\varrho_F$  wurde so in Abhängigkeit von der Konz. der Legierungen berechnet. (Ann. Physik [5] 25. 263—71. 9/1. 1936. Stockholm, Phys. Inst. d. Techn. Hochschule.)

FAHLENBRACH.

**K. H. R. Weber**, *Beiträge zur Analyse des Vorganges der technischen Magnetisierung*. I. Teil. *Experimente zur Weisschen Theorie der technischen Magnetisierungskurve*. Vf. unternimmt einen Vers., den Gültigkeitsbereich der WEISSchen Theorie der techn. Magnetisierungskurve durch Experimente an geeignet vorbehandelten Ni-Drähten zu bestimmen. Zu dem Zweck bringt er zuerst eine Beschreibung der WEISSchen Theorie. Die Ni-Drähte waren 20 cm lang u. hatten einen Durchmesser von 0,45 mm. Die Messung geschah mit einem astat. Magnetometer, das für solche Proben gebaut worden war. Die Messungen der symmetr. u. unsymmetr. Magnetisierungsschleifen von Ni-Drähten, die durch Biegung nach Angaben von FORRER (C. 1929. II. 2540) verspannt waren, zeigten viel bessere Übereinstimmungen mit den theoret. Kurven von WEISS als die alten EWINGSchen Resultate. 3 Unterschiede blieben: 1. Eine geringe Neigung der Horizontalteile der Magnetisierungskurven im Experiment. 2. Die Knickstellen bei verschiedenen Schleifen liegen nicht bei derselben Feldstärke, wie es WEISS fordert. 3. Die Knickstellen sind im Experiment abgerundet, in der Theorie scharf. 1. u. 2. lassen sich durch eine Scherung beseitigen, deren Ursache eine Wechschrwg. der ferromagnet. Elementarbereiche im Sinne der GANSSchen Theorie sein soll. Aus der gemessenen Magnetisierungskurve wird nach der WEISSchen Theorie die Richtungsverteilung der Magnetisierungsvektoren der Elementarbereiche errechnet. Vf. findet Abweichungen von einer Kugelsymmetrie, indem gewisse Richtungen der Magnetisierungsvektoren bevorzugte Häufigkeiten haben. Die Messung der idealen Magnetisierungskurve u. der jungfräulichen Kurve zeigt ebenfalls eine qualitative Übereinstimmung mit der WEISSchen Theorie. (Z. Physik 98. 155—80. 14/12. 1935. München, Phys. Inst. d. Univ.)

FAHLENBRACH.

**Kotarō Honda und Tamotsu Nishina**, *Über die sogenannte Temperaturabhängigkeit der spontanen Magnetisierung*. Die Änderung des remanenten Magnetismus des Fe-Einkrystals mit der Temp. wird für seine 3 Hauptachsen gemessen. Das Ergebnis der Arbeit ist eine Verschiedenheit von der bekannten Temp.-Abhängigkeit der induzierten Magnetisierung. Daher wird behauptet, daß die sogenannte Temp.-Abhängigkeit der spontanen Magnetisierung sicher nicht die wirkliche, sondern nur induzierte Magnetisierung ist u. daß es noch niemandem gelungen ist, die Temp.-Abhängigkeit der spontanen Magnetisierung theoret. herzuleiten. (Z. Physik 98. 657—65. 3/2. 1936. Sendai [Japan].)

FAHLENBRACH.

**A. V. Mitkevitch**, *Über die Trennung von magnetischer Viscosität und Wirbelstromverlusten*. Die Trennung von magnet. Viscosität u. Wirbelstromverlusten ist manchmal schwer, da die Wirbelstromverluste nicht immer zu berechnen sind. In solchen Fällen empfiehlt Vf., die Verschiedenheit der Abhängigkeit dieser beiden Erscheinungen von einigen speziellen Bedingungen zur Trennung zu benutzen. Vf. untersucht die Verhältnisse für Eisenringe beim Magnetfeld  $H = 0$  nach plötzlichem Ausschalten des Magnetisierungsstromes. Die Unters. zeigen, daß die Wirbelstromverluste proportional der Änderung der magnet. Induktion sind u. daß die magnet. Viscosität von einer solchen Änderung unabhängig ist, wenn nur das Ausgangsfeld genügend groß ist. Bei  $H = 0$  kann danach der, der magnet. Viscosität überlagerte, Wirbelstromverlust bequem abgetrennt werden. (C. R. [Doklady] Acad. Sci. U. R. S. S. [N. S.] 1935. III. 209—11. Research Department of the Leningrad Industrial Institute.)

FAHLENBRACH.

**Hans Lues**, *Über die Temperaturabhängigkeit der Suszeptibilität des Sauerstoffs*. Mit einer LEHRERSchen Vers.-Anordnung (Best. der Druckdifferenzen des Gases, das im homogenen Magnetfeld an zwei Stellen verschiedener Temp. erwärmt wird) wird die magnet. Suszeptibilität  $\chi$  von  $O_2$  im Temp.-Intervall von 286—600° absol. gemessen. Die Druckdifferenz wurde auf drei Arten bestimmt, durch den Ausschlag des Strömungsmanometers, durch Druckkompensation u. durch Retorsion des Fadens des Manometers. Alle drei Methoden lieferten quantitativ das gleiche Resultat: Eine mit steigender Temp. größer werdende Abweichung vom CURIESchen Gesetz:  $\chi T = C$ . Die Abweichung beträgt bei 600° absol. 4%. Kontrollmessungen (Änderung der Apparaturgröße, der Polschuhe, der Reinheit von  $O_2$  usw.) erhärteten das Ergebnis. Die Unters. könnten durch einen verschiedenen  $O_4$ -Geh. bei verschiedenen Temp. erklärt werden. Der Unterschied im  $O_4$ -Geh. bei Zimmertemp. u. 300° müßte dazu

20% betragen. Eine Beschreibung des Resultats durch die Annahme des WEISSschen Gesetzes:  $\chi(T - \Theta) = C$  ist physikal. nicht erlaubt, da  $\Theta$  proportional der  $D$ . sein müßte u. ein  $D$ -Einfluß nach MANN (vgl. nachst. Ref.) nicht besteht. Die beste Erklärung scheint dem Vf. einen Einfluß der Temp. auf die Konst. der  $O_2$ -Molekel anzunehmen. Eine formale Beschreibung gelingt durch die Beziehung:  $\chi = B + C/T + D/T^3$ , mit  $B \approx 0$ ;  $D = 226$  u.  $C_{\text{hohe Temp.}} = 0,0307$ . (Z. Physik 98. 537—47. 15/1. 1936. München, Phys. Inst. d. Univ.) FAHLENBRACH.

**K. E. Mann**, *Suszeptibilitätsmessungen an Sauerstoff und Edelgasen*. Die von LUES (vgl. vorst. Ref.) u. von DE HAAS u. Mitarbeitern (C. 1931. II. 3191) gefundene Abweichung vom CURIESchen Gesetz u. andere Anomalien im Magnetfeld für  $O_2$  legten die Aufgabe nahe, die Suszeptibilität von  $O_2$  als Funktion der magnet. Feldstärke u. des Gasdrucks zu bestimmen. Gemessen wurde nach der LEHRER-Methode. Zwischen Drucken von 90 mm u. 750 mm Hg u. zwischen Feldstärken von 2000 u. 15 000 Örstedt ist die Differenz der spezif. Suszeptibilität des Sauerstoffs von  $20^\circ$  u.  $100^\circ$  innerhalb 1% Genauigkeit konstant. Mit derselben Apparatur wurden die Suszeptibilitätswerte der Edelgase bestimmt, indem mit Sauerstoff (molare CURIE-Konstante = 1,01) geeicht wurde. Vf. fand folgende Atomsuszeptibilitäten, für Ne:  $-(6,75 \pm 0,18) \cdot 10^{-6}$ , für Ar:  $-(19,54 \pm 0,15) \cdot 10^{-6}$ , für Kr:  $-(28,0 \pm 0,8) \cdot 10^{-6}$  u. X:  $-(42,4 \pm 0,9) \cdot 10^{-6}$ . Die Werte stimmen mit denen anderer Autoren hinreichend überein. Sie wurden mit den zahlreich vorliegenden theoret. Berechnungen verglichen. Die diamagnet. Atomsuszeptibilitäten der Edelgase sind proportional Atomgewicht, Ordnungszahl u. Siedetemperatur, umgekehrt proportional der 1. Anregungsspannung u. der Ionisierungsspannung. (Z. Physik 98. 548—58. 15/1. 1936. München, Phys. Inst. d. Univ.) FAHLENBRACH.

**Zoltán Szabó**, *Die Debye-Hückelsche Theorie und die neueren Ergebnisse ihrer Entwicklung*. Ausführliche Darst. der Grundlagen u. der neueren Entw.: Ionpotentiale der Elektrolytsgg., Osmosekoeff., Aktivitätskoeff., irreversible Prozesse. (Magyar chem. Polyóirat 41. 163—73. 1935. Szeged, Ungarn, Inst. f. theoret. Physik. [Orig.: ung.]) SAILER.

**C. S. Siva Rao**, *Der Einfluß von Temperaturänderungen auf die Konstitution des Wassers in Elektrolytlösungen*. (Vgl. C. 1935. I. 2496.) In Fortsetzung der früheren Unters. bestimmt Vf. den Einfluß einer Temp.-Änderung auf die Konst. des W. in Elektrolytsgg. u. untersucht die Struktur der RAMAN-Wasserbanden in reinem W. u. 8-n. Lsgg. von  $LiCl$ ,  $NaNO_3$  u.  $H_2SO_4$  bei 31, 65 u.  $95^\circ$ . Temp.-Erhöhung verlagert das Intensitätsmaximum der Bande sowie den Kurvenast im Gebiet der kleinen Frequenzen nach den höheren Frequenzen hin, wobei der Kurvenzweig gleichzeitig allmählich weniger konvex wird. Dagegen ändert sich der Kurvenast im Gebiet der hohen Frequenzen wenig in Gestalt u. Lage. Gleichzeitig wird die Bande schärfer. Ausgenommen hiervon ist die  $H_2SO_4$ -Lsg. bei  $95^\circ$ , es erfolgt ein Breiterwerden der Bande. Die Erscheinungen werden dadurch erklärt, daß die höher komplexen W.-Moleküle u. die höher komplexen Hydrate in einfachere Moleküle zerfallen. Im Fall der  $H_2SO_4$  wird angenommen, daß die Hydrate bei  $95^\circ$  in freie Ionen u. einfache W.-Moleküle zerfallen u. einige vielleicht auch in einfache W.-Moleküle u. Hydrate mit einem assoziierten W.-Molekül. (Proc. Roy. Soc., London, Ser. A. 151. 167—78. 1935.) GAEDE.

**C. S. Siva Rao**, *Konstitution des Wassers in Lösungen schwacher Elektrolyte. I. Ameisensäure und Essigsäure*. (Vgl. C. 1935. I. 2496.) Um den Einfluß festzustellen, den schwache Elektrolyte auf die Konstitution des W. ausüben, untersucht Vf. die Struktur der Ramanbanden von W., dem Ameisensäure oder Essigsäure zugesetzt ist. Mit zunehmender Konz. der gel. Substanz werden die W.-Banden schärfer u. nach größeren Frequenzen verschoben, wobei der Kurvenast für kleinere Frequenzen gleichzeitig statt der konvexen eine konkave Form annimmt. Die Wrkg. der Essigsäure ist dabei stärker als die der Ameisensäure bei gleichen Konz. Die Ergebnisse werden diskutiert im Zusammenhang mit der Änderung des Gleichgewichtes u. der Hydratation in W. Es zeigt sich, daß die Ergebnisse in den Lsgg. schwacher Elektrolyte große Ähnlichkeit haben mit den Ergebnissen in wss. Lsgg. starker Elektrolyte. (Philos. Mag. J. Sci. [7] 20. 310—22. 1935. Waltair, Andhra Univ. College of Science and Technology.) GAEDE.

**C. S. Siva Rao**, *Konstitution des Wassers in Lösungen von Nichtelektrolyten. I. Aceton*. (Vgl. C. 1935. I. 2496 u. vorst. Ref.) Um den Einfluß festzustellen, den Nichtelektrolyte auf die Konstitution des W. ausüben, untersucht Vf. die Struktur der Ramanbanden des W., dem Aceton zugesetzt ist. Es zeigt sich, daß die Ramanbanden mit zunehmender Konz. des Acetons schärfer werden. Im Gegensatz zu den

starken u. schwachen Elektrolyten wird das Intensitätsmaximum der Bande, das sich ungefähr an der gleichen Stelle wie in reinem W. befindet, durch Konz.-Änderungen des Acetons nicht verändert. Im Gebiet der hohen Frequenzen hat die Intensitätskurve der W.-Bande durch den Acetonzusatz keine merkliche Veränderung erfahren, während im Gebiet der kleineren Frequenzen der Kurvenast nach der Seite der höheren Frequenzen verschoben ist u. aus der konvexen in die konkave Form übergegangen ist. Es ergibt sich, daß die Doppelmoleküle vom Typ  $(H_2O)_2$  in Acetonlsgg. stabil sind u. daß zunehmende Acetonkonz. das Gleichgewicht zugunsten der  $(H_2O)_2$ -Moleküle unter Abnahme der Tripelmoleküle verschiebt. Es wird weiter angenommen, daß im Gebiet der kleinen Konz. die sogenannten „physikal. Hydrate“ existieren, die bei wachsender Acetonkonz. in  $(H_2O)_2$  u. einfachere Hydrate dissoziieren. (Philos. Mag. J. Sci. [7] 20. 587—94. Okt. 1935.)

GAEDE.

\* **M. Ussanowitsch**, *Über die Natur des Leitvermögens von nichtwässrigen Lösungen.* (Vgl. C. 1933. II. 1311.) Vf. bestimmt die Leitfähigkeit u. den Temp.-Koeff. in mehreren binären Systemen, deren eine Komponente Ä., Nitrobenzol oder Anisol ist u. stellen fest, daß in diesen Systemen als Elektrolyte bestimmte chem. Verbb. aus den Komponenten erscheinen. Nur die Stoffe geben mit Äthern leitende Lsgg., die Säurefunktion ausüben, so wie  $AlCl_3$  u. seine Analoga nur mit Basen leitende Systeme geben. Die Unters. der Systeme aus Ä. u. den Trihalogeniden der Elemente der 5. Gruppe läßt gesetzmäßige Veränderungen der Leitfähigkeit erkennen. Es wird gezeigt, daß im System  $HNO_3-H_2SO_4$   $HNO_3$  als Base fungiert. An Hand der Messungen der Systeme  $H_2SO_4-(CH_3)_2SO_4$  u.  $H_2SO_4-CCl_3COOH$ , in denen keine Verbb. entstehen, ist ein neuer Typ der Konz.-Abhängigkeit der Leitfähigkeit gefunden. Es wird festgestellt, daß der Einfluß der 2. Komponente nur durch die innere Reibung bestimmt wird. Durch Einführung der Viscositätskorrektur können die Leitfähigkeitsmessungen von 2 Systemen auf dieselbe Kurve aufgetragen werden. Aus den Unters.-Ergebnissen, vor allem aus dem Zusammenfallen der Leitfähigkeitskurven von  $H_2SO_4$  in Lösungsmm. mit ganz verschiedener DE., wird geschlossen, daß die Regel von NERNST-THOMSON widerlegt ist. Vf. zeigt, daß die Einteilung der Elektrolyte in „n.“ u. „anomale“ nicht stichhaltig ist u. daß die Theorie der Elektrolyte unter Berücksichtigung der Bldg. bestimmter chem. Verbb. aus den Lösungskomponenten aufgebaut werden muß. (Acta physicochemica U. R. S. S. 2. 239—71. 1935. Tomsk, Sibir. physikal.-techn. Inst., Lab. f. physikal. Chemie.)

GAEDE.

**Angus Macfarlane** und **Harold Hartley**, *Das Standardelektrodenpotential von Lithium in Methylalkohol.* Nach den früher beschriebenen Methoden (vgl. C. 1932. I. 2819) bestimmen Vff. die EKK. der Kette: 0,350% Li-Amalgam | LiCl in Methylalkohol (0,1—0,05 mol.) | AgCl, Ag bei  $25 \pm 0,1^\circ$  u. berechnen das Standardelektrodenpotential des Li in Methylalkohol zu  $-3,095$  Volt. In tabellar. Übersicht bringen sie die bisher bestimmten Standardpotentiale für Li, Na, Tl, Ag, J, Br u. Cl in W., Methylalkohol u. A. u. weiter die gefundenen u. berechneten partiellen, molaren, freien Energien für den Übergang der Elektrolyte von W. zu Methylalkohol u. zu A. Die Diskrepanz zwischen den gefundenen u. den nach der BORNschen Gleichung berechneten Werten für die freie Überführungenergie wird ausführlich diskutiert. (Philos. Mag. J. Sci. [7] 20. 611—16. 1935. Oxford, Balliol College and Trinity College Lab.)

GAEDE.

**K. M. Gorbunowa** und **A. T. Wagramjan**, *Beitrag zur Frage über die kathodische Passivität.* Es wurde zunächst der Vorgang der Elektrokrystallisation in Abhängigkeit von der Vorbehandlung der Kathode untersucht. Die Anode aus Ag (Scheibe) war konzentriert zur drahtförmigen Ag-Kathode angeordnet. Elektrolyt war 3-n.  $AgNO_3$ -Lsg. Die Kathode wurde entweder sofort nach dem Schleifen u. Waschen in den Elektrolyten getaucht oder vorher an der Luft getrocknet. Es ergab sich, daß an der Kathode, die nicht mit der Luft in Berührung war, die Keimbldg. bei niedrigeren Spannungen stattfindet; die auch zahlreicher auftretenden Krystallite deuten auf eine große Anzahl von akt. Stellen hin. Verss., die bezweckten, den zeitlichen Einfluß der Luft auf die Keimbldg. zu untersuchen, ergaben, daß die frisch an der Luft getrocknete Oberfläche sich genau so verhält, wie die, die längere Zeit mit der Luft in Berührung war. Dies zeigt die große Geschwindigkeit des Passivierungsvorganges an. Endlich wurde untersucht, in welchem Maße der Elektrolyt selbst passivierend wirkt, wenn

\*) Dissoziationskonstanten organ. Verbb. vgl. S. 3312.

die Kathode, die nicht in Berührung mit der Luft war, sich längere Zeit in Berührung mit dem Elektrolyten befand, bevor die Elektrolyse begann. Es wurde gefunden, daß nach ~2 Min. keine wesentliche Veränderungen für die Spannung bei der Abscheidung sich bemerkbar machen. (C. R. Acad. Sci., U. R. S. S. [russ.: Doklady Akademii Nauk S. S. S. R.] 1934 IV. 443—53. Leningrad, Akad. d. Wissensch., U. d. S. S. R. Lab. f. Kolloid- u. Elektrochem.)

GOTTFRIED.

### A<sub>3</sub>. Thermodynamik. Thermochemie.

\* **Heinrich Schmolke**, *Über die Bezeichnung des Wärmesatzes von Nernst als drittes Gesetz der Thermodynamik*. Stellungnahme zu einer Notiz von K. CLUSIUS: „Zwei Bemerkungen zum Sammelreferat H. ZEISE: Spektralphysik u. Thermodynamik“ (vgl. C. 1934. II. 27) über die Allgemeingültigkeit des NERNSTSCHE Wärmesatzes. Vf. ist mit H. ZEISE der Ansicht, daß der NERNSTSCHE Wärmesatz ein allgemein gültiger Satz ist, der mit vollem Recht der dritte Hauptsatz der Thermodynamik genannt wird. (Z. Elektrochem. angew. physik. Chem. 41. 654—57. 1935.) WOITINEK.

**Carl Schwarz**, *Die spezifischen Wärmen der Gase als Hilfswerte zur Berechnung von Gleichgewichten*. Vf. bespricht die neuen Festsetzungen in der Vorzeichenfrage für Rk.-Wärmen. Eine dem System von außen zugeführte Wärmemenge (endotherme Rk.) soll in Zukunft auch bei wärmetechn. Berechnungen mit positivem, eine vom System abgegebene (exotherme Rk.) mit negativem Vorzeichen versehen werden. Für die Wärmetönung bei konstantem Druck wird das Formelzeichen  $\xi$  eingeführt. — Für die spezif. Wärmen u. Wärmehalte der techn. wichtigen Gase H<sub>2</sub>, O<sub>2</sub>, CO, N<sub>2</sub>, NO, H<sub>2</sub>O, CO<sub>2</sub>, N<sub>2</sub>O, CH<sub>4</sub>, außerdem für OH u. C<sub>gasf</sub>, werden nach den Angaben in den neuesten amerikanischen Arbeiten berechnete Näherungsgleichungen gegeben, meist für Temp.-Bereiche zwischen 273 u. etwa 3300° absol., ferner Entropiewerte. Sie ermöglichen außer wärmetechn. Berechnungen auch die Berechnung der Gleichgewichte für Gasrkk. in sehr einfacher Weise ohne Benutzung der „chem. Konstante“ unter Zuhilfenahme der Entropiewerte. (Arch. Eisenhüttenwes. 9. 389—96. Febr. 1936. Aachen.) BANSE.

**Bernard Lewis und Guenther von Elbe**, *Die spezifische Wärme des Sauerstoffs bei hohen Temperaturen aus Ozonexplosionen und die Energie des  $\Delta$ -Niveaus der neutralen Sauerstoffmolekel: Korrektur für den Temperaturgradienten bei Explosionen*. Die früher aus O<sub>3</sub>-Explosionen (Anfangstemp. 300°, Temp. beim Maximaldruck 1400 bis 2500° absol.) von den Vf. (C. 1933. II. 1488) bestimmten Werte für die Wärmekapazität des O<sub>2</sub> werden für den im explodierenden Gase beim Maximaldruck bestehenden Temp.-Gradienten korrigiert. Die neuen Werte stimmen mit den aus bandenspekt. Messungen ermittelten Werten (vgl. JOHNSTON u. WALKER, C. 1936. I. 725) sehr gut überein. Aus den korrigierten Daten der O<sub>3</sub>-Explosionsverss. ergibt sich für den  $\Delta$ -Term des O<sub>2</sub> ein Wert von 0,85 V (spektr. Messung von HERZBERG, C. 1934, II. 2048; 0,97 V). Der etwas höhere experimentelle Wert für die Wärmekapazität ist auf einen geringen Strahlungsverlust der in der Flammenfront gebildeten O<sub>2</sub>-Molekeln zurückzuführen. Die aus Explosionen von H<sub>2</sub>-O<sub>2</sub>-Gemischen mit einem O<sub>2</sub>-Überschuß erhaltenen Werte für die Wärmekapazität des O<sub>2</sub> sind niedriger als die spektr. ermittelten, was in Übereinstimmung mit WOHL u. MAGAT (C. 1932. II. 3846) dadurch erklärt wird, daß die Explosionsdauer nicht ausreicht, um die Schwingungsfreiheitsgrade von O<sub>2</sub> voll anzuregen. Dieser Effekt, der bei O<sub>3</sub>-Explosionen scheinbar nicht auftritt, wird diskutiert. (J. Amer. chem. Soc. 57. 1399—1401. 1935. Pittsburgh, Pa., U. S. Bur. of Mines, Pittsburgh Experim. Stat.)

GEHLEN.

**C. J. B. Clews**, *Eine Bestimmung der spezifischen Wärmen wässriger Lösungen von Kaliumchlorid*. Vf. mißt wahre spezif. Wärmen in 0,1—2,5-n. Lsgg. bei Temp. von 15—45° nach einer von FERGUSON u. MILLER (C. 1933. I. 3061) angegebenen, für elektr. leitende Fl. etwas modifizierten Methode. Dem mit etwa 500 ccm Lsg. beschickten Calorimeter wird so viel gemessene elektr. Energie zugeführt, daß seine Temp. konstant um einen definierten Betrag über der Umgebung gehalten wird. Temp. werden auf 0,01° genau mit einem geeichten, in 0,1° geteilten Hg-Thermometer bestimmt. Der W.-Wert wird durch einen Vers. mit H<sub>2</sub>O ermittelt. — Der Temp.-Koeff. der spezif. Wärme  $c$  nimmt mit fallender Konz. ab u. wird für 0,5-n. Lsg. = 0. Hier schwanken die  $c$ -Werte nur wenig um den Mittelwert 0,957, die für 1-n. Lsg. steigen von 0,911, bei 15,2° auf 0,916, bei 41,9°, für 2,5-n. Lsg. von 0,813, bei 15,6°

\*) Thermochem. Unters. organ. Verbb. vgl. S. 3314.

auf 0,82<sub>4</sub> bei 40,5°. Unterhalb 0,5-n. ergibt die Auftragung von  $c$  gegen die Temp. eine parabol. Kurve wie für H<sub>2</sub>O. Zur Berechnung thermodynam. Funktionen (partieller molarer Wärmeinhalte) reicht die Genauigkeit der erhaltenen Werte nicht aus. (Proc. phys. Soc. 48. 95—99. 1/1. 1936. Univ. of London, Queen Mary Coll.) BANSE.

**T. Carlton-Sutton, H. R. Ambler und G. Wyn Williams, Thermochemische Eigenschaften von Stickstoffoxydul.** 1. Teil: **H. R. Ambler und T. Carlton-Sutton, Der Zerfall von Stickstoffoxydul.** Die Bildungswärme von N<sub>2</sub>O soll durch Messung der Wärmetönung bei seinem Zerfall in die Elemente ermittelt werden. Zu diesem Zweck werden zunächst die Bedingungen für den Zerfall studiert. Bei Drucken unter 13 at tritt keine Explosion ein. Bei Initialzündung wächst die zers. Menge rasch mit steigendem Anfangsdruck, so daß bei 30 at bereits 93% N<sub>2</sub>O zerfallen.

2. Teil: **T. Carlton-Sutton, H. R. Ambler und G. Wyn Williams, Messung der Bildungswärme von Stickstoffoxydul durch direkte Zersetzung.** Bei den bisherigen Bestst. (vgl. C. 1933. II. 3247) wurde N<sub>2</sub>O stets mit CO oder H<sub>2</sub> verbrannt, wobei nur 20% der gemessenen Wärmetönung auf die Zers. von N<sub>2</sub>O entfallen. — Vff. messen calorimétr. die bei der direkten Zers. von 99,995%ig. N<sub>2</sub>O von ca. 42 at Anfangsdruck in einer Stahlbombe frei werdende Wärmemenge. Der W.-Wert wird nach 3 verschiedenen Methoden ermittelt. Elektr. Zündung mit Pt-Draht. Etwa 90—95% N<sub>2</sub>O werden jeweils zers. Das resultierende Gasgemisch wird gemessen, der O<sub>2</sub>- u. NO<sub>2</sub>-Geh. analyt., der N<sub>2</sub>O-Geh. durch D.-Messung bestimmt. Zur Absorption der höheren Stickstoffoxyde wird 1 cem H<sub>2</sub>O in die Bombe pipettiert u. nach dem Vers. HNO<sub>3</sub>, HNO<sub>2</sub> u. Fe darin bestimmt u. für deren Bildungswärmen u. die Zündungswärme korr. Bildungswärme von (N<sub>2</sub>O) aus (N<sub>2</sub>) + 1/2(O<sub>2</sub>):  $-19,52 \pm 0,1$  kcal/Mol bei konstantem Druck. Durch Explosion mit CO ergaben sich  $-19,4_8$  kcal/Mol (konstanter Druck).

3. Teil: **T. Carlton-Sutton und G. Wyn Williams, Die Abweichung des Stickstoffoxyduls von den einfachen Gasgesetzen.** Zur Ermittlung der Abweichung vom idealen Gasgesetz wird  $p \cdot v$  für N<sub>2</sub>O bei höheren Drucken gemessen. Die Genauigkeit der Methode wird geprüft durch Messungen an CO<sub>2</sub> u. Vergleich mit den klass. Werten von AMAGAT (1893). Aus einer Bombe vom Vol.  $v_1$  wird das zu messende Gas von hohem Druck ( $p_1$ ) in ein Gefäß von großem bekanntem Vol.  $v_2$ , das Luft von niedrigem Druck ( $p_0$ ) enthält, isotherm expandiert, u.  $p_0$  u. der sich einstellende Enddruck  $p_2$  gemessen. Die genaue Messung von  $p_1$  erübrigt sich, wenn das Vergleichsgas (N<sub>2</sub>) auf genau denselben Anfangsdruck gebracht wird. Die Werte für die Abweichungen vom idealen Gasgesetz  $\alpha = p \cdot v / p \cdot v_{\text{ideal}}$  für N<sub>2</sub>O u. CO<sub>2</sub> werden für Drucke von 10—45 at tabelliert (Temp. 19—20°).  $\alpha_{\text{N}_2\text{O}}$  beträgt bei 10 at 0,93<sub>1</sub>, bei 20 at 0,87<sub>0</sub>, bei 30 at 0,79<sub>5</sub>, bei 45 at 0,64<sub>1</sub>;  $\alpha_{\text{CO}_2}$  bei 11 at 0,93<sub>5</sub>, bei 20 at 0,88<sub>1</sub>, bei 30 at 0,81<sub>5</sub>, bei 45 at 0,68<sub>6</sub>. (Proc. phys. Soc. 48. 189—202. 1/1. 1936.) BANSE.

**Earl A. Long und Earl A. Gulbransen, Zustandsgrößen von Phosphin bei niedrigen Drucken und von 190 bis 300° absolut.** Die  $p \cdot v$ - $T$ -Beziehungen von reinem Phosphin werden untersucht durch direkten Vergleich mit He in einem „doppelten“ Gasthermometer von konstantem Vol., dessen eine Hälfte mit He beschickt wird, während die andere das Phosphin enthält. Druckmessung mit 2 ident. Hg-Manometern auf 0,02 mm genau. Für die Abweichungen des He vom idealen Gaszustand u. die therm. Ausdehnung des Thermometergefäßes wird korr. Adsorptionseffekte sind zu vernachlässigen. Temp.-Messung mit Cu-Constantanthermoelementen.  $p_0$  wird für He zu 748,85 mm gefunden. Für Temp. von 190—297° K werden die gemessenen Drucke u. zweiten Virialkoeff.  $B$  in der Zustandsgleichung von KAMERLINGH-ONNES,  $p \cdot V_{\text{mol}} = R \cdot T + B \cdot P$ , tabelliert u. die Änderung von  $B$  mit der Temp. graph. aufgetragen. Genauigkeit: 3 Einheiten in  $B$ , entsprechend 0,05 mm Hg. Es ergibt sich gute Übereinstimmung mit den aus der Gleichung von BERTHELOT abgeleiteten  $B$ -Werten. (J. Amer. chem. Soc. 58. 203—05. Febr. 1936. Berkeley, Calif., Chem. Lab. d. Univ.) BANSE.

**K. Kearby, Der Dampfdruck von Siliciumtetrachlorid.** Die bisher vorliegenden Dampfdruckdaten für SiCl<sub>4</sub> differieren stark. Vf. mißt an einem Präparat von 25 cem, das aus 1 kg 99,3%ig. SiCl<sub>4</sub> ausfraktioniert wurde, die Dampfdrucke auf 0,1 mm genau.  $\log p = 7,6414 - 1572,3/T$ , Meßbereich 0—60°. Aus der Gleichung folgt für  $Kp_{760}$  57,0°. Die Resultate stimmen gut mit denen von STOCK, SOMIESKI u. WINTGEN (Ber. dtsh. chem. Ges. 50 [1917]. 1754) überein. Die von BECKER u. MEYER (Z. anorg. allg. Chem. 43 [1905]. 251) sind zu hoch. (J. Amer. chem. Soc. 58. 374—75. Febr. 1936. Urbana, Illinois, Univ.) BANSE.

A<sub>4</sub>. Kolloidchemie. Capillarchemie.

**Anton Basiński**, *Untersuchungen über die Beständigkeit von Kolloiden. II. Über die Beständigkeit des negativ geladenen kolloidalen Silberjodids.* (I. vgl. C. 1936. I. 1384.) Vf. stellt negativ geladenes AgJ in großer Reinheit her durch langdauernde Dialyse u. Elektrodialyse, bestimmt den Koagulationswert u. erhält folgende Ergebnisse: Die Koagulationswerte nehmen ab in der Reihenfolge: Li<sup>+</sup> → Na<sup>+</sup> → K<sup>+</sup> → NH<sub>4</sub><sup>+</sup> → H<sup>+</sup> → Ag<sup>+</sup>; Cd<sup>2+</sup> → Mg<sup>2+</sup> → Mn<sup>2+</sup> → Co<sup>2+</sup> → Zn<sup>2+</sup> → Ni<sup>2+</sup> → Ca<sup>2+</sup> → Sr<sup>2+</sup> → Cu<sup>2+</sup> → Ba<sup>2+</sup> → Pb<sup>2+</sup>; Fe<sup>3+</sup> → La<sup>3+</sup> → Ce<sup>3+</sup> → Al<sup>3+</sup>; Zr<sup>4+</sup> → Th<sup>4+</sup>. Die vierwertigen Kationen zeigen zwei Koagulationswerte, von denen einer dem negativen Kolloid zugehört, der andere dem positiven. Der Charakter des Anions des koagulierenden Salzes ist ohne Einfluß auf den Koagulationswert (Vers. mit KNO<sub>3</sub>, K-Acetat, K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, K<sub>2</sub>C<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, K-Tartrat, K-Citrat), nur Cl<sup>-</sup> zeigt höheres Stabilisierungsvermögen. — Kationenantagonismus ist bei der Koagulation mit Elektrolytgemischen mit ein- u. zweiwertigen Kationen nicht zu beobachten, wohl aber bei Gemischen von einwertigen mit später zugesetzten zwei-, drei- u. vierwertigen Kationen; bei gleichem einwertigem Kation nimmt der Kationenantagonismus zu in der Reihe Ba<sup>2+</sup>—Ca<sup>2+</sup>—Mg<sup>2+</sup>. Bei gegebenem zweiwertigem Kation ist der Antagonismus für LiCl größer als für NaCl u. KCl, die sich gleich verhalten. Noch mehr tritt Li<sup>+</sup> gegenüber Na<sup>+</sup> u. dem überhaupt nicht mehr wirksamen K<sup>+</sup> hervor beim Gemisch mit AlCl<sub>3</sub>; beim Gemischen mit vierwertigen Kationen zeigt nur noch Li<sup>+</sup> den Antagonismus. — Vf. verweist auf die Erklärung mit Hilfe der Austauschadsorption. (Roczniki Chem. 15. 430—49. 1935. Wilna, Univ., Inst. f. physikal. Chemie.) R. K. MÜLLER.

**Karl Schultze**, *Über den Einfluß der Verdunstung auf das Wandern der Salze.* Vf. bespricht ausführlich die von ERLÉNMEYER (C. 1934. I. 1961) aufgestellte Theorie über das Klettern der Salze u. verwirft sie u. die Deutung der angestellten Vers., weil die Vers.-Anordnung nicht einwurfsfrei ist. Insbesondere sei unrichtig, daß die Oberflächenaktivität der (dissoziierten) Salze etwas mit dem Phänomen zu tun hat, während die Capillarrwkg. der Gefäßwand doch eine gewisse Rolle spielt. — Vf. zeigt durch eine große Zahl von Vers., daß der Verdunstung u. ihrer mehr oder weniger großen Behinderung, die zu einer lokalen Übersättigung führen kann, eine entscheidende Bedeutung zuzuschreiben ist; grundsätzlich läßt sich jedes Salz zum Klettern bringen. — Die Stärke der Verdunstung einer Lsg. hängt (außer vom Dampfdruck) ab von der freien Oberfläche u. der Größe des „Windschattens“; durch Salzausscheidung kann sich die Verdunstungsgeschwindigkeit erhöhen. — Während in runden Capillaren KCl nicht klettert, tut es dies in unrunder, indem die Lsg. capillar in den Teil mit dem kleinsten Krümmungsradius emporgezogen wird u. dort verdunstet. Vergrößerung des Windschattens unterdrückt das Klettern jedes Salzes u. umgekehrt; auf diese Weise läßt sich selbst Kainit zum Klettern bringen. — Das Höherlegen des Capillarsaumes erfolgt dadurch, daß der zuerst ausgeschiedene Krystall das Capillarsystem verändert, indem zwischen ihm u. der Wand neue capillare Räume entstehen; ein wichtiger Faktor ist der Umstand; daß der Krystall von seiner Mutterlauge besser benetzt wird als die Gefäßwand. — Zur Berechnung des Capillaraufstiegs in Böden reichen die bekannten Gesetzmäßigkeiten wegen der Kompliziertheit der vorkommenden Capillaren nicht aus. — Die Diffusionsbewegung der Salze nach dem Innern der Lsg. u. die Verdunstungsbewegung der Lsg. sind entgegengesetzt gerichtet. Der Dispersitätsgrad des Materials ist daher von größtem Einfluß auf dieses Widerspiel, weil er bei Zunahme die Meniskusarme, also den Weg nach dem Fl.-Innern, verkürzt u. umgekehrt. (Kolloid-Beih. 41. 365—92. 1935. Hamburg, Hygien. Staatsinst., kolloidchem. Laborat.) LECKE.

**Herbert Freundlich** und **Deodata Krüger**, *Anomale Diffusion in wahren Lösungen.* Vff. zeigen am Beispiel der Diffusion des Chinons in wss. Elektrolytlsgg., daß die dabei auftretenden Anomalien auf Konvektionsströme zurückzuführen sind. (Trans. Faraday Soc. 31. 906—13. 1935. London, Univ. College. The Sir William Ramsay Lab. of Inorganic and Physical Chem.; Berlin-Wilmersdorf.) GAEDE.

**Lars W. Öholm**, *Untersuchung der Diffusion einiger Ammoniumsalze mit Berücksichtigung der damit zusammenhängenden Umstände.* (Vgl. C. 1935. II. 3895.) Vf. bestimmt die innere Reibung von verschiedenen konz. Lsgg. von NH<sub>4</sub>Cl, NH<sub>4</sub>NO<sub>3</sub> u. (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> bei 20° (Tabelle), die elektrolyt. Leitfähigkeit, den Dissoziationsgrad u. die Aktivitätskoeff. kann man auf Grund der Literaturangaben berücksichtigen. Einen Einfluß zeigen bei den Diffusionsmessungen die Verdünnungswärmen der unter-

suchten Lsgg., die ebenso wie die Lsg.-Wärme negativ sind u. an der Berührungsschicht Abkühlung u. damit verminderte Diffusionsgeschwindigkeit u. störende Konvektionsströme bewirken. Ein Ausgleich läßt sich prakt. nur durch eine genügend lange Diffusionszeit erreichen; etwas unsicher bleiben die Diffusionskoeff. in solchen Fällen stets. Die Diffusionsmessungen werden bei Temp. von 22, 20 u. 12° (mit geringen Abweichungen, jedoch jeweils unter Temp.-Konstanz für eine Vers.-Reihe) ausgeführt an 0,1—4,0-n. NH<sub>4</sub>Cl, 0,1—7,0-n. NH<sub>4</sub>NO<sub>3</sub>- u. 0,1—6,0-n. (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>-Lsgg. Die Ergebnisse sind tabellar. u. graph. dargestellt. Für unendliche Verdünnung errechnet Vf. folgende *Diffusionskoeff.* (bei 20°): NH<sub>4</sub>Cl 1,462, NH<sub>4</sub>NO<sub>3</sub> 1,419, (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 1,489; die experimentell mit 0,1-n. Lsgg. gefundenen Werte sind 1,440, 1,403 u. 1,007; der niedrige Wert im Falle des Sulfats läßt sich aus der inneren Reibung u. dem Dissoziationsgrad erklären. Die Beziehung der verschiedenen physikal.-chem. Eigg. zum Diffusionskoeff. der 3 Salze wird erörtert. (Finska Kemistsamfund. Medd. 44. 35—54. 1935. Helsingfors, Univ., Phys.-chem. Labor.) R. K. MÜLLER.

**Francis T. Miles**, *Vergleich von Zähigkeitsdaten*. In Anschluß an Überlegungen von Waller (C. 1934. II. 3913. 1935. I. 3397) wird an Hand der FF., Kpp. u. Viscositäten einiger organ. Fl. gezeigt, daß das Verhältnis der Viscositäten an den beiden Fixpunkten von der Molekülsymmetrie dadurch abhängig ist, daß die FF. sehr empfindlich gegen die Molekülsymmetrie sind. (J. Amer. chem. Soc. 57. 698—99. 1935. Basel, Inst. f. Anorg. Chem.) EISENSCHITZ.

**Angelo Castiglioni**, *Bemerkungen über die Viscosität der Lösungen von Phenol und Campher*. (Vgl. C. 1935. I. 1018.) Phenol setzt wie Campher u. Menthol die Viscosität von Ölen, worin es gel. ist, z. B. von Olivenöl, herab, jedoch nicht diejenige von wss. oder wss.-alkoh. Zuckerlsgg., die bei genügender Konz. durch Phenolzusatz erhöht wird. — Systemat. Unters. zeigen, daß bei Lösungsm.-Gemischen (Olivenöl oder Vaselineöl gemischt mit Chlf., Bzl., Toluol oder Xylol) ein Zusatz von 10% Campher bis zu einer bestimmten Ausgangskonz. eine Verminderung, dann eine Erhöhung der Viscosität bewirkt. Der Grenzwert der Ausgangsviscosität zwischen Verminderung u. Erhöhung beträgt bei Gemisch von Olivenöl mit Chlf. 0,014 789, mit Bzl. 0,011 886, mit Toluol 0,012 580, mit Xylol 0,011 781, von Vaselineöl mit Toluol 0,017 020. Dieses Verh. ist evtl. allgemein anzunehmen. (Gazz. chim. ital. 65. 1214—17. 1935. Turin, Handelshochschule, Lab. f. Warenkunde.) R. K. MÜLLER.

**R. K. Schofield** und **G. W. Scott Blair**, *Einfluß der Viscositätsänderung auf das Zerreißen plastischer Körper*. Das verschiedene Verh. von Sirup, der aus einer 1 cm weiten u. etwa 10—20 cm langen Röhre in ununterbrochenem Strahl ausfließt, u. einer Tonpaste, die unter ähnlichen Bedingungen in Klümpchen zerreißt, wird von Vf. auf die Viscosität zurückgeführt. Und zwar dürfte ein Körper dann zerreißen, wenn die Viscosität von der Spannung abhängig ist, wie das bei Tonpasten zutrifft, nicht dagegen bei Sirup. Der absol. Wert der Viscosität spielt keine Rolle. — Es werden einige weitere Beispiele kurz behandelt. (Nature, London 136. 147. Harpenden, Herts, Rothamsted Exp. Station, Physics Dept.) SKALIKS.

**Carroll W. Griffin**, *Die Adsorption von Wasserstoff an aufgetragenem Kupfer, das durch Kohlenmonoxyd vergiftet ist*. An grob gepulverten Diatomitziegeln wird Cu in dünner Schicht (ca. 1, 2 bzw. 4 Mol je 1000 g Ziegelpulver) aus einer Lsg. von Cu(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> aufgetragen (Red. nach vorangegangener Trocknung bei höherer Temp.) u. das Metall durch CO mehr oder weniger vergiftet. Sodann werden Adsorptionsisothermen von H<sub>2</sub> bei 0° u. Drucken bis zu 760 mm Hg am reinen oder vergifteten Metall aufgenommen. Es zeigt sich, daß kleine CO-Mengen die H<sub>2</sub>-Adsorption bei allen verwendeten Drucken erhöhen, im Gegensatz zu früheren (C. 1927. II. 2260) Ergebnissen für die Adsorption von H<sub>2</sub> u. C<sub>2</sub>H<sub>4</sub> an erheblich dickeren Cu-Schichten, in denen Sorption (neben der Adsorption) stattfinden kann. Größere CO-Mengen verursachen im Einklang mit den früheren Befunden bei kleinen Drucken eine Zunahme, dagegen bei höheren Drucken eine Abnahme der Adsorption des H<sub>2</sub>. Diese Ergebnisse werden durch die Annahme gedeutet, daß bei Verwendung der aufgetragenen dünnen Cu-Schichten die sekundären Faktoren der Sorption bzw. Diffusion im Metallinnern fehlen, u. daß an der Cu-Oberfläche wenige besonders akt. Stellen vorhanden sind, die bei der Besetzung durch kleine CO-Mengen die Adsorption durch besonders starke Bindung fördern, während bei Zugabe größerer CO-Mengen auch die Stellen mittlerer Aktivität besetzt u. hierdurch die H<sub>2</sub>-Adsorption vermindert wird. (J. Amer. chem. Soc. 57. 1206—08. 1935. Poughkeepsie, New Jersey, Vassar College, Sanders Labor. of Chem.) ZEISE.



## B. Anorganische Chemie.

**Jerzy Grzymek und Tadeusz Kuczyński**, *Paragenese von Kalium- und Magnesiumsulfat*. Durch Zugabe von Methanol zu wss. Lsgg. von  $K_2SO_4$  u.  $MgSO_4$  wird die Löslichkeit des  $K_2SO_4$  in erheblich größerem Maße erniedrigt als die Löslichkeit von  $MgSO_4$ . Bei 47° wird durch einen Zusatz von 35% Methanol das Verhältnis  $MgSO_4/K_2SO_4$  von 1,9:1 auf 3,66:1 erhöht. Die Verwendung der wss.-methylalkoh. Lsg. ermöglicht eine wesentliche Herabsetzung der Erstarrungstemp. u. damit eine Unters. des Systems  $K_2SO_4 \cdot MgSO_4 \cdot H_2O$  bei tieferen Temp. mit Lsgg. von einem Methanolgeh. bis 50% werden Unters. bei +10 bis -40° durchgeführt. Es wird festgestellt, daß das Schmelzfeld eine untere Temp.-Grenze besitzt, so daß bei tieferen Temp. Paragenese von  $K_2SO_4$  u.  $MgSO_4$  eintritt. Bei reinen wss. Lsgg. kann im Diagramm eine Linie des metastabilen Zustandes der Koexistenz von  $MgSO_4$  u.  $K_2SO_4$  eingezeichnet werden, die durch starke Unterkühlung der Lsgg. in Ggw. von Kolloiden (Gerbstoffen) auch realisierbar ist. Es ergibt sich die Möglichkeit, aus unterkühlten Lsgg., die mit Schmelz im Gleichgewicht stehen,  $K_2SO_4$  u. Reichardtite nebeneinander auszukristallisieren. (Przemysł Chem. 19. 186—90. 1935. Lemberg, Techn. Hochsch., Inst. f. anorgan.-chem. Technologie.)

R. K. MÜLLER.

**H. T. S. Britton und Maurice E. D. Jarrett**, *Physikalisch-chemische Untersuchungen von Komplexbildung mit schwachen Säuren. XIV. Komplexbildung zwischen Malonaten von Schwermetallen und des Natriums*. (XIII. vgl. C. 1935. II. 177.) Vff. untersuchen die potentiometr. Titration einer Reihe von Schwermetallsalzen mit Natriummalonat u. von Malonsäurelsgg., die wechselnde Mengen eines Metallsalzes enthalten, mit NaOH, um zu prüfen, welcher Zusammenhang zwischen der Schwäche der Base u. den Dissoziationskonstanten der Malonsäure bei der Komplexbldg. besteht. Die zu der Unters. herangezogenen Basen sind  $Mg(OH)_2$ ,  $Zn(OH)_2$ ,  $Cu(OH)_2$ ,  $Fe(OH)_3$ ,  $Be(OH)_2$ ,  $Cr(OH)_3$ ,  $Al(OH)_3$ , die Metallsalze  $CuSO_4$ ,  $BeSO_4$ ,  $UO_2Cl_2$ ,  $Al_2(SO_4)_3$ ,  $CrCl_3$  u.  $FeCl_3$ . Wenn Natriummalonat einer Lsg. eines Schwermetallsalzes zugefügt wird, so scheint die Base als schwach ionisiertes bas. Hydromalonat in Lsg. zu bleiben, das bei einem Überschuß von Malonat in ein Komplexsalz übergeführt zu werden scheint. Die malonsäurehaltigen Lsgg. der Metallbasen, die sicher komplexer Natur sind, enthalten keine definierten komplexen Säuren. Es werden die komplexen Malonate I.  $K_3Cr(CH_2C_2O_4)_3 \cdot 3 H_2O$ , II.  $Na_3Al(CH_2C_2O_4)_3$  u. III.  $Na_3Fe(CH_2C_2O_4)_3$  dargestellt u. in bezug auf ihr äquivalentes Leitvermögen untersucht. — Das Löslichkeitsprod. von Silbermalonat ist bei  $18^\circ$   $1,41 \times 10^{-7}$ . (J. chem. Soc. London 1935. 1728—35. Dez. Washington Singer Laboratories, Univ. College.)

ELSTNER.

**Karl Hoehne**, *Über einige neue Triäthylendiaminkobaltisalze mit gemischtem Anion*. Die Behandlung des swl. Rückstandes, der bei der Darst. des Trinitrotriaminkobalts zurückbleibt, mit Äthylendiamin u. konz. HCl führte bei geeigneten Arbeitsbedingungen zur Gewinnung von  $[Co en_3]Cl_3 \cdot CoCl_2 \cdot n H_2O$  ( $n = 1-2$ ) in schwarzgrünen Kristallplättchen u. -nadeln. Seine Entstehung erklärt sich dadurch, daß in dem Ausgangsprod. Hexaminkobaltichlorid vorgelegen hat, das zum Teil in die entsprechende Triäthylendiaminverb. übergeführt wird, die dann mit durch Zers. u. Red. in der stark salzsauren Lsg. aus Kobaltkomplexen entstehendem  $CoCl_2$  (vgl. MEYER u. HOEHNE, C. 1935. II. 2190) das Doppelsalz bildet. — Bei einem anderen Vers. wird das Ausgangsprod. (40 g) mit 20 g 50%ig. Äthylendiaminlsg. u. 80 ccm  $H_2O$  auf dem W.-Bad erwärmt u. der unl. bräunlichgelbe Rückstand mit konz. HCl versetzt u. unter Eiskühlung mit gasförmigem HCl behandelt. Aus dem grünen Filtrat des so erhaltenen Nd. kann mit A. u. Ä. als rötlich graubraunes, dichroit. Salz  $[Co en_3]NO_2 \cdot Cl_2 \cdot CoCl_2 \cdot H_2O$  ausgefällt werden, das sich in W. mit gelbroter, in HCl mit grüner Farbe löst. Das einfache Nitritdichlorid kann aus Triäthylendiaminkobaltichlorid u.  $AgNO_3$  (Molverhältnis 1:1) in der Schüttelmaschine hergestellt werden. Aus der vom AgCl abfiltrierten Lsg. kristallisiert erst reines Triäthylendiaminchlorid aus. In einer späteren Fraktion wird dann  $[Co en_3](NO_2)_2Cl \cdot 3 H_2O$  u. schließlich  $[Co en_3]NO_2Cl_2 \cdot H_2O$  — beides rotgelbe Salze — erhalten. — In der Reihe  $[Co en_3]Cl_3 - [Co en_3]NO_2Cl_2 - [Co en_3](NO_2)_2Cl - [Co en_3](NO_2)_3$  ändert sich die Löslichkeit nicht regelmäßig. (J. prakt. Chem. [N. F.] 143. 90—93. 1935. Breslau, Chem. Inst. d. Univ.)

ELSTNER.

**H. D. K. Drew und H. J. Tress**, *Einige Bemerkungen über die rote und die grüne Form von Magnus's Salz*. Das rote u. das grüne  $[Pt(NH_3)_4][PtCl_4]$ , das nach JÖRGENSEN u. SÖRENSEN (Z. anorg. allg. Chem. 48 [1906]. 441) beim Mischen wss. Lsgg.  $[Pt(NH_3)_4]Cl_2$  u. Chloroplatat entsteht, je nachdem, ob große Verdünnung u. schwache

Alkalität oder größere Konz. u. saure Rk. (HCl) vorliegt, die trocken bei 97° einige Zeit beständig sein sollen u. nach HERTEL u. SCHNEIDER (C. 1932. I. 623) auf Grund der Röntgendiagramme eng miteinander verwandt sind, werden einer krit. Unters. unterzogen. COX, PINKARD, PRESTON u. WARDLAW (C. 1933. I. 200) waren auf Grund der Röntgenstrahlen-Unters. zu dem Ergebnis gekommen, daß in der allgemein als rotes Salz von MAGNUS angesprochenen Verb. das von CLEVE beschriebene  $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4\text{Cl}_2][\text{PtCl}_4]$  vorliegen würde u. das eigentliche rote Salz von MAGNUS nur gelegentlich zufällig unter ungeklärten experimentellen Bedingungen entstehe. Vff. weisen darauf hin, daß diese Autoren bei der Darst. des roten Salzes unter Bedingungen (Ggw. von  $\text{NH}_3$ ) arbeiten, bei denen das Triamminsalz, wenn es entstehen würde, vermutlich in das Tetramminsalz umgewandelt wird. Vff. stellen fest, daß sich das rote  $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4][\text{PtCl}_4]$  u. die Triamminverb. sowohl in ihrem Aussehen als auch in ihrer Löslichkeit u. in ihrem Verb. wesentlich unterscheiden. Während eine k., wss. Lsg. von  $\text{NaNO}_3$  die rote Form des  $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4][\text{PtCl}_4]$  schnell in die grüne umwandelt, bleibt die Farbe des Triammins unter ihrer Einw. unverändert. Eine lauwarmer Lsg. von  $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4]\text{Cl}_2$  reagiert mit  $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_3\text{Cl}][\text{PtCl}_4]$  so, daß das grüne  $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4][\text{PtCl}_4]$  ausgefällt wird u. Triamminsalz in Lsg. bleibt. Auf die rote Form von MAGNUS' Salz wirkt  $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4]\text{Cl}_2$  zunächst nicht ein. Beim Erhitzen entsteht das grüne Salz; es ist dann aber im Filtrat kein Triammin nachzuweisen. Zur Unterscheidung kann man auch die gepulverten Salze mit einem Überschuß von  $\text{AgNO}_3$ -Lsg. behandeln. Es bildet sich ein Nd. von  $\text{Ag}_2\text{PtCl}_4$ , u. das überschüssige  $\text{AgNO}_3$  wird mit HCl oder KCl gefällt. Bei Zusatz von  $\text{K}_2\text{PtCl}_4$  wird das rote Triammin regeneriert u. an Stelle des ursprünglichen roten  $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4][\text{PtCl}_4]$  das grüne erhalten. Bei Verwendung von  $\text{K}_2\text{PdCl}_4$  an Stelle des Chloroplatosats erhält man goldbraune, viereckige Platten von  $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4]\text{Cl}_2 \cdot [\text{PdCl}_4]$ , bzw. graurosa gefärbte Nadeln von  $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4][\text{PdCl}_4]$ . Es gelingt nicht, durch bloßes Kochen in W. in einem Gemisch mit etwas grünem  $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4][\text{PtCl}_4]$  das rote Triammin in weiteres grünes  $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4][\text{PtCl}_4]$  umzuwandeln. Das rote u. das grüne Salz von MAGNUS sind in ihrer Löslichkeit, in ihrem chem. Verb. u., wie man u. Mk. sehen kann, auch in bezug auf ihre Kristallform völlig gleich. Die mitunter intermediär zu beobachtende graue oder grüngaue Farbe der Fällungen wird darauf zurückgeführt, daß ein Gemisch vorliegt. — Vff. machen bei ihrer Unters. die nach den älteren Befunden überraschende Feststellung, daß die rote Form auch bei Ggw. von konz. HCl dargestellt werden kann, daß sie für einige Zeit in sd. W. u. h. HCl u. sogar bei Ggw. von etwas grünem Salz beständig sein kann. Auch in dem bei der Darst. von  $\text{H}_2\text{PtCl}_4$  durch Lösen von  $\text{PtCl}_2$  in sd., konz. HCl erhaltenen Filtrat wird bei Zusatz von wss.  $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4]\text{Cl}_2$  die Bldg. der roten Form festgestellt. Es wird in Erwägung gezogen, daß die Faktoren dafür, ob die rote oder grüne Form entsteht, in dem Chloroplatat-Ion begründet sind u. daß es sich bei den beiden Formen des Salzes von MAGNUS um verschiedene Lagerung der Ladungen — Elektroisomerie — handelt. (J. chem. Soc. London 1935. 1586—88. Nov. Univ. of London, Queen Mary Coll.) ELSTNER.

**Frederick G. Mann und Donald Purdie, Die Konstitution von komplexen Metallsalzen. III. Parachors von Palladium und Quecksilber in einfachen und komplexen Verbindungen.** (II. vgl. C. 1934. II. 1602.) Es werden die Parachorwerte komplexer Verb. vom Typus  $[\text{a}_2 \text{Pd b}_2]$  (Sulfide, Phosphine u. Arsine) untersucht, die normalerweise nur in der *trans*-Form vorkommen u. bei denen die Bestst. mit den geschmolzenen Verb. vorgenommen werden können. Wenn man bei den untersuchten Dialkylsulfidpalladochloriden —  $\{[(\text{CH}_3)_2\text{S}]_2\text{PdCl}_2\}$  (I),  $\{[(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{S}]_2\text{PdCl}_2\}$  (II),  $\{[(\text{C}_3\text{H}_7)_2\text{S}]_2\text{PdCl}_2\}$  (III),  $\{[(\text{C}_4\text{H}_9)_2\text{S}]_2\text{PdCl}_2\}$  (IV),  $\{[(\text{C}_6\text{H}_{11})_2\text{S}]_2\text{PdCl}_2\}$  (V) u.  $\{[(\text{CH}_3)_2\text{CHCH}_2\text{S}]_2\text{PdCl}_2\}$  (VI) — von den erhaltenen Werten die Summe der Parachorwerte der an das Pd gebundenen Komponenten abzieht, so erhält man für jenes wechselnde Werte, die von der Größe der angelagerten Sulfidgruppe abhängig sind. Sie sinken von 36 bei der Methylverb. auf — 7 bei der *n*-Amylverb., während für das Pd ein Wert zu erwarten ist, der zwischen dem von Mo u. Ag, also zwischen 80 u. 63 liegen sollte. Extrapoliert man die bei dieser Reihe erhaltenen Werte rückwärts auf  $\text{PdCl}_2$ , so kommt man zu einem Pd-Parachorwert von 55—60. Ein analoges Sinken des Pd-Parachorwertes mit der Größe der gebundenen Gruppe wird auch in der Reihe der Phosphine u. Arsine —  $\{[(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{As}]_2\text{PdCl}_2\}$  (VIII),  $\{[(\text{C}_3\text{H}_7)_3\text{As}]_2\text{PdCl}_2\}$  (IX),  $\{[(\text{C}_4\text{H}_9)_3\text{As}]_2\text{PdCl}_2\}$  (X) u.  $\{[(\text{C}_6\text{H}_{11})_3\text{As}]_2\text{PdCl}_2\}$  (XI), bzw.  $\{[(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{P}]_2\text{PdCl}_2\}$  (XII),  $\{[(\text{C}_3\text{H}_7)_3\text{P}]_2\text{PdCl}_2\}$  (XIII),  $\{[(\text{C}_4\text{H}_9)_3\text{P}]_2\text{PdCl}_2\}$  (XIV) u.  $\{[(\text{C}_6\text{H}_{11})_3\text{P}]_2\text{PdCl}_2\}$  (XV) — festgestellt. Bei einigen Bromiden —  $\{[(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{S}]_2\text{PdBr}_2\}$  (XVI),  $\{[(\text{C}_3\text{H}_7)_2\text{As}]_2\text{PdBr}_2\}$  (XVII) u.  $\{[(\text{C}_4\text{H}_9)_3\text{P}]_2\text{PdBr}_2\}$  (XVIII) — werden ähnliche Werte wie bei den entsprechenden Chloriden gefunden. Entsprechende

Abweichungen stellen Vff. auch bei den Verb. vom Typus Pd(SR)<sub>2</sub> fest. Sie finden bei (C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>S)<sub>2</sub>Pd (XIX) u. (C<sub>6</sub>H<sub>11</sub>S)<sub>2</sub>Pd (XX) ebenfalls niedrige u. den bei den Dialkylsulfiden gefundenen entsprechenden Werte für das Pd. Diese Verb. sind nach den Unters. von SUGDEN Nichtelektrolyte, sie sind aber weitgehend assoziiert (wahrscheinlich Kettenstruktur). Daß das Kleinerwerden der Metall-Parachorwerte indessen nicht von der koordinativen Bindung abhängt, ergibt die Unters. von (C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>Hg (XXI) u. (C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>)<sub>2</sub>Hg (XXII), bei denen durch die Anlagerung der Alkylgruppen in steigender Reihe der Parachorwert für das Hg etwas fällt — 66 bzw. 61 statt 69 — u. die Unters. der Hg-Mercaptido: (C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>S)<sub>2</sub>Hg (XXIII), (C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>S)<sub>2</sub>Hg (XXIV), (C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>S)<sub>2</sub>Hg (XXV), (C<sub>2</sub>H<sub>11</sub>S)<sub>2</sub>Hg (XXVI), (C<sub>6</sub>H<sub>13</sub>S)<sub>2</sub>Hg (XXVII), (C<sub>7</sub>H<sub>15</sub>S)<sub>2</sub>Hg (XXVIII), (C<sub>8</sub>H<sub>17</sub>S)<sub>2</sub>Hg (XXIX). Bei ihnen wird wieder eine analoge Abweichung wie bei den Pd-Mercaptiden gefunden. Die S-x-S-Bindung wird aus dem Grunde nicht für die Abweichung der Pd- bzw. Hg-Werte verantwortlich gemacht, weil bei analogen Verb. mit einer organ. Gruppe statt des Metalls, nämlich bei *Acetonbisäthylmercaptol* (XXX) u. *Methyläthylketonbisäthylmercaptol* [CRR<sub>1</sub>(SC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>] (XXXI), n. Werte gefunden werden. — Die Abhängigkeit der Parachorwerte eines Metalls von der Größe der mit ihm (koordinativ oder valenzchem.) verbundenen organ. Radikale ergibt sich auch aus Messungen, die SUGDEN (C. 1929. I. 2962) bei der Unters. von organ. Tl-, Be- u. Al-Salzen, bei der er allerdings meist nur zwei Homologe prüfte. Es lassen sich daher nach Ansicht der Vff. in dem speziellen Fall der keton. Metallverb. aus so wenig Beispielen keine Schlüsse auf die Art der Bindung zwischen Metall u. Keton ziehen. — Vff. diskutieren die möglichen Gründe für die unerwarteten Parachorwerte, insbesondere die Annahme einer intramolekularen Kompression, bei der das Molekül als Ganzes zusammengepreßt wird, die vermutlich zu einem Grenzwert führt, wenn der organ. Charakter der Verb. ausgesprochen genug ist. (Über Unters. an R<sub>3</sub>P → AuCl u. R<sub>2</sub>P → CuJ soll demnächst berichtet werden.) — Von den Verb. I—XVIII wird bei keiner ein Anzeichen für die Existenz von cis-trans-Isomerie gefunden. Daß es sich bei II, VII u. XII im besonderen um die trans-Formen handelt, kann durch die Best. der Dipolmomente 2,27, 1,04, 1,05 (·10<sup>-18</sup>) belegt werden, die entsprechend niedrig sind. Bei dem von Vff. dargestellten [(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>As]<sub>2</sub>PdCl<sub>2</sub> (VII), an dem wegen des hohen F. (235°) keine Parachorbest. vorgenommen werden kann, scheint die cis-Form vorzuliegen. Es ist zum Unterschied von den übrigen, orangerot gefärbten Homologen gelb, zeigt pyro- u. piezoelekt. Effekte u. scheidet sich aus der Lsg. als enantiomorphe Krystalle ab. — X ist die erste bekannte Verb. des Pd, die bei Zimmertemp. fl. ist. Von den höheren Homologen der Arsin- u. Phosphinreihe ist dies ebenfalls anzunehmen. Die Arsinverb. zersetzen sich im Vakuum, die Phosphinverb. können dagegen im Vakuum dest. werden. — Während bei den Dialkylsulfidchloriden der F. mit dem Wachsen des organ. Radikals abnimmt, ist dies bei den Dialkylsulfidpalladiumdinitriten nicht der Fall: Bei der Methylverb. [(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>S]<sub>2</sub>Pd(NO<sub>2</sub>)<sub>2</sub> (XXXII) liegt er am niedrigsten, 138°, bei den Homologen [(C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>S]<sub>2</sub>Pd(NO<sub>2</sub>)<sub>2</sub> (XXXIII), [(C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>)<sub>2</sub>S]<sub>2</sub>Pd(NO<sub>2</sub>)<sub>2</sub> (XXXIV), [(C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>)<sub>2</sub>S]<sub>2</sub>Pd(NO<sub>2</sub>)<sub>2</sub> (XXXV), [(C<sub>6</sub>H<sub>11</sub>)<sub>2</sub>S]<sub>2</sub>Pd(NO<sub>2</sub>)<sub>2</sub> (XXXVI) ist er etwa gleich, zwischen 161 u. 165°. — (C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>S)<sub>2</sub>Pd wird dargestellt als ein zinnoberrotes, amorphes, in organ. Lösungsmitt. unl. Pulver, mit dem keine Parachorbest. vorgenommen werden kann, da es sich beim Erhitzen zers., wobei metall. Pd zurückbleibt. Auf Grund dieser Eig. ist diese Verb. zur *quantitativen Best.* des Pd geeignet. (Fällen aus K<sub>2</sub>PdCl<sub>4</sub>-Lsg. mit Thiophenol, waschen, trocknen, glühen des Nd.) In einer wss. Lsg., die noch 0,5 Teile Pd auf 1000000 enthält, kann das Pd auf Grund der mit Thiophenol entstehenden Rotfärbung colorimetr. bestimmt werden. Da Ag, Au, Rh, Pt u. Ir mit Thiophenol keine analoge rote Verb. bilden, kann der qualitative Nachweis für das Vorhandensein des Pd mit Thiophenol auch in ihrer Anwesenheit erbracht werden. — Die kristallograph. Unters. u. die Dipolmessungen wurden von N. Wooster u. A. E. Finn ausgeführt. Einzelheiten über die Ausführung der Unters. u. über die Ergebnisse vgl. im Original. Es werden aus den festgestellten Oberflächenspannungen, dem Mol.-Gew. u. aus der D. die Parachorwerte der organ. Liganden u. der zur Unters. herangezogenen komplexen Verb. bestimmt. (J. chem. Soc. London 1935. 1549—63. Nov. Cambridge, Univ., Chem. Lab.)

ELSTNER.

**Frederick G. Mann, Dorothy Crowfoot, David C. Gattiker und Nora Wooster, Die Struktur und Konfiguration gewisser Diaminopalladiumverbindungen.** Vff. untersuchen die roten Krystalle (Ib), die aus der gelben Form des [(NH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>PdCl<sub>2</sub>] (Ia), vgl. DREW, PINKARD, PRESTON u. WARDLAW (C. 1933. I. 3549) beim Erhitzen auf 200° erhalten werden u. auf die R. H. ATKINSON aufmerksam machte. Die chem. Eigg.

der beiden Formen sind die gleichen. Sie geben mit  $k. K_2(COO)_2$  das gleiche Oxalat  $[(NH_3)_2PdC_2O_4]$  (III), mit  $NaNO_2$  das gleiche Dinitrit  $[(NH_3)_2Pd(NO_2)_2]$  (IV) u. mit  $KCN$  das gleiche Dicyanid. III ist grünlichweiß; bei  $175-185^{\circ}$  wird es schwarz. Die Unters. mit Röntgenstrahlen zeigte, daß in dem entstehenden Oxalat die *cis*- u. in dem Dinitrit die *trans*-isomere uniplanare Form vorliegt. Die Umwandlung der *cis*-*trans*-isomeren Formen scheint bei dieser Verb.-Gruppe also sehr leicht u. schon bei gewöhnlicher Temp. vor sich zu gehen. Wenn man die roten Krystalle I fein verreibt, so erhält man ein gelbes Pulver, das aber, wie die Röntgenstrahlen-Unters. ergibt, nicht mit der ursprünglichen gelben Substanz ident. ist. In der roten Form Ib liegen Zwillingkrystalle mit 4 Molekülen in der Elementarzelle vor. Die einzelnen Krystalle zeigen dreifach verschiedenen Habitus, u. es sind jeweils zwei Krystalle mit verschiedenem Habitus miteinander vereinigt. Eine vollständige Aufklärung der Krystallstruktur ließ sich nicht herbeiführen. Es wurde festgestellt, daß die gleiche Zwillingsbldg. auch bei dem ähnlichen, aber nicht isomorphen Dijodid  $[(NH_3)_2PdJ_2]$  (IX) vorliegt u. daß es sich um eine bisher unbekannte Zwillingsbldg. handelt (vgl. Diagramm). Die gelbe u. die rote Form von I sind verschieden von dem von MEANWHILE, GRÜNBERG u. SCHULMAN beschriebenen, als gelbes Pulver dargestellten *cis*-Diamminopalladiumdichlorid, das aus  $K_2PdCl_4$  u.  $NH_4CH_3COO$  dargestellt wird. Dieses gibt, wie es für die *cis*-Verb. charakteristisch sein soll, in aceton. Lsg. mit KJ Rotfärbung, Ia u. Ib dagegen nicht. Darum nehmen Vff. an, daß es sich bei ihnen um verschiedene Modifikationen der *trans*-Form des  $[(NH_3)_2PdCl_2]$  handelt. Das Diamminopalladiumnitrit ist auch in zwei Formen dargestellt worden. Diese sind bestimmt geomet. Isomere. Die *trans*-Verb. (vgl. LANG, J. prakt. Chem. 83 [1861]. 415), die aus  $AgNO_2$  u.  $[(NH_3)_2PdCl_2]$  zu erhalten ist, kann aus h. W. umkrystallisiert werden, ohne sich zu verändern, denn es ergibt das gleiche Röntgendiagramm wie vorher u. behält den gleichen F.  $231-232^{\circ}$ . Wenn dagegen I in Ammoniak gel. u. dann ein großer Überschuß von  $NaNO_2$  zugefügt u. die Lsg. über  $H_2SO_4$  eingedampft wird, so bildet sich aus dem vorher entstandenen  $[(NH_3)_2Pd](NO_2)_2$  (V) das  $[(NH_3)_2Pd(NO_2)_2]$  (VI) in Form hellgelber Prismen (heller als IV), die die *cis*-Form darstellen. Ihre Entstehung ist nach Vff. abhängig davon, daß  $NaNO_2$  im Überschuß zugegen ist. Zum Unterschied von der *trans*-Form wird sie bei  $234^{\circ}$ , ohne zu schmelzen oder aufzuschäumen, schwarz, u. sie ist in k. W. doppelt so l. Bei schnellem Umkrystallisieren bleibt sie unverändert, bei langsamem Umkrystallisieren tritt teilweise Umwandlung in die *trans*-Form ein. — Wenn man die k. gesätt. Lsg. der *trans*- oder der *cis*-Verb. mit KJ behandelt, so entsteht in beiden Fällen das gleiche gelbe Dijodid  $[(NH_3)_2PdJ_2]$  (VIIIa). Die *trans*-Lsg. wird schnell tief rot, die *cis*-Lsg. bleibt dagegen farblos. Die Acetonlsg. der *trans*-Form wird mit KJ gelb, die der *cis*-Form bleibt fast farblos. Das *trans*-Nitrit krystallisiert mit einem Molekül als Baustein, bei der *cis*-Verb. liegen, wie es bei den *cis*-Formen häufig vorkommt, mehrere Moleküle, u. zwar acht, in der Elementarzelle vor. — Vff. stellen auch das Tetraamminopalladiumnitritopalladoat  $[(NH_3)_4Pd][Pd(NO_2)_4]$  (VII) dar, das sowohl nach seinem Röntgendiagramm als auch in bezug auf sein Verh. von IV u. VI verschieden ist. Es entsteht, wenn man eiskalte Lsgg. des Dichlorids u. von  $K_2Pd(NO_2)_4$  miteinander mischt; F.  $224-25^{\circ}$ . Beim Umkrystallisieren aus h. W. wandelt es sich leicht in IV um, u. wenn man es erhitzt, ist die Umwandlung vollständig, bevor der F. erreicht ist. — VIII entsteht manchmal in roten orthorhomb. Krystallen (VIIIb), manchmal als gelbes Pulver (VIIIa), wenn man eine wss. Lsg. von  $[(NH_3)_4Pd]J_2$  eindampft oder ansäuert. Die gelbe Form, die ja auch aus dem Nitrit u. KJ erhalten wird, ist in trockenem Zustand stabil. Wenn man sie jedoch mit k. Aceton behandelt, so wandelt sie sich in wenigen Sekunden in darin swl., rotblaue Oktaeder — als Pulver ziegelrot — derselben Zus. um  $[(NH_3)_2PdJ_2]$  (IX). Die gleiche Umwandlung vollzieht sich auch beim Erwärmen in A., in dem allerdings die gelbe Form weniger l. ist als in Aceton u. langsam geht sie auch in wss. Lsg. vor sich. Aus den beiden Formen VIII u. IX entsteht, wenn man sie in Ammoniak löst  $[(NH_3)_4Pd]J_2$  (X). Durch Dissoziation an der Luft entstehen die roten Krystalle VIIIb, die nach den Befunden der Röntgenstrahlenunters. die krystallisierte Form des gelben Pulvers VIIIa sind. Sie u. die rotblauen Krystalle IX sind nach Ansicht der Vff. verschiedene Krystallformen des *trans*-Dijodids. — Behandelt man eine wss. Suspension des Monooxalates III mit KJ, so entstehen in schneller Rk. schokoladenbraunes, amorphes  $[(NH_3)_4Pd][PdJ_4]$  (XI), das in organ. Lösungsmm. unl. ist (zum Unterschied von VIII u. wohl auch der *cis*-Verb.) u. das auch aus dem lachsfarbenen  $[(NH_3)_4Pd][PdCl_4]$  (II) u. auch bei der Einw. von  $K_2PdJ_4$  auf  $[(NH_3)_4Pd]Cl_2$  erhalten wird. — III krystallisiert in

monoklinen Nadeln;  $a = 8,1$ ,  $b = 10,47$ ,  $c = 3,67$  Å;  $\beta = 122^\circ 23'$ . Raumgruppe  $P 2_1$ , oder  $P 2_1/m$ ; 2 Moleküle in der Elementarzelle IV. Triklines System;  $a = 6,64$ ,  $b = 4,97$ ,  $c = 6,2$  Å;  $\alpha = 65^\circ 20'$ ,  $\beta = 80^\circ 12'$ ,  $\gamma = 53^\circ 46'$ . Raumgruppe  $P \bar{1}$ , VI. Monoklines System;  $a = 11,0$ ,  $b = 12,4$ ,  $c = 10,8$  Å;  $\beta = 59^\circ 48'$ ; Raumgruppe  $P 2_1$ . Weitere Einzelheiten über die kristallograph. Unterss. vgl. im Original. (J. chem. Soc. London 1935. 1642—52. Nov. Cambridge, Univ., Chem. u. Kristallogr. Lab.) ELSTNER.

## C. Mineralogische und geologische Chemie.

**H. Strunz**, *Strukturelle und morphologische Beziehungen zwischen Epidot und Zoisit und zwischen Epidot und Ardennit*. Vf. wählt für Zoisit die Aufstellung von WEINSCHENK ( $a:b:c = 2,916:1:1,790$ ) u. für Epidot die gebräuchliche von KOKSCHAROW ( $a:b:c = 1,591:1:1,812$ ;  $\beta = 115^\circ 24'$ ). Die Elementarkörper besitzen dann folgende Kantenlängen:  $a = 8,96$ ,  $b = 5,63$ ,  $c = 10,20$  Å;  $\beta = 115^\circ 24'$  (bei Epidot) u.  $a = 16,21$ ,  $b = 5,57$ ,  $c = 10,08$  Å;  $\beta = 90^\circ$  (bei Zoisit).  $a$  des Zoisit entspricht  $2a \cos(\beta - 90^\circ)$  des Epidot. Die weiteren morpholog. Beziehungen werden im einzelnen angegeben, vgl. Original! — *Epidot u. Ardennit*. Trotz des wesentlichen Unterschiedes im W.-Geh. der beiden Mineralien besteht eine ähnliche kristallograph. Beziehung wie zwischen Zoisit u. Epidot. Vf. schlägt für Ardennit eine neue Aufstellung vor, bei der die beiden Achsen  $b$  u.  $c$  gegenüber der gebräuchlichen Aufstellung vertauscht sind:  $a:b:c = 1,487:1:3,190$ . Die Kantenlängen des Elementarkörpers werden dann:  $a = 8,72$ ,  $b = 5,83$ ,  $c = 18,56$  Å;  $\beta = 90^\circ$ .  $c$  des Ardennit entspricht  $2c \cos(\beta - 90^\circ)$  des Epidot. (Z. Kristallogr., Kristallgeometr., Kristallphysik, Kristallchem. [Abt. A d. Z. Kristallogr., Mineral., Petrogr.] 92. 402—07. Dez. 1935. Zürich, Mineralog. Inst. d. Elektrotechn. Hochsch.) SKALIKS.

**Woldemar Kurz**, *Chemisch-röntgenographische Untersuchung am „blauen Kupferglanz“*. Es werden Beobachtungen am „blauen Kupferglanz“ verschiedener Lagerstätten besprochen u. Analysen angeführt. Blauer Kupferglanz ist ein Mischkristall von  $\text{Cu}_2\text{S}$  mit  $\text{CuS}$ , bei dem der  $\text{CuS}$ -Geh. die Umwandlung der  $\alpha$ - in die  $\beta$ -Modifikation verzögert hat. — Aus den Analysen ist auf einen Lösungsgeh. von 24—33%  $\text{CuS}$  zu schließen. Auch Eisen kann im „blauen Kupferglanz“ nachgewiesen werden, aus dem sich ein Lösungsanteil von 1,6—3,3% Bornit errechnen läßt. An Hand des  $\alpha$ -Kupferglanzgitters werden die Einbaumöglichkeiten der Lösungskomponenten besprochen. Da durch Vers. begrenzte Lösungsfähigkeit nachgewiesen ist, scheint der Einbau wirklich in die Hohlräume im  $\alpha$ -Kupferglanzgitter stattzufinden. Durch die Erhitzungsvers. kann ein Lamellensystem von  $\beta$ -Kupferglanz im „blauen Kupferglanz“ wieder zerstört werden. — Röntgenaufnahmen werden vom „blauen Kupferglanz“ verschiedener Lagerstätten ausgeführt u. beweisen, daß „blauer Kupferglanz“ mit Recht als unterkühlter regulärer Kupferglanz angesehen werden kann. Die Gitterkonstante konnte zu 5,55 Å bzw. zu 5,56 Å bestimmt werden. Der Wert differiert etwas gegen den von BARTH bei  $200^\circ$  gemessenen Wert (5,59 Å). — Das Material enthält, wie die Analysen zeigen, zwischen 24 u. 33%  $\text{CuS}$ . In den Röntgenaufnahmen konnten die stärksten Covellininterferenzen nur mit schwacher Intensität nachgewiesen werden, so daß der Hauptteil in das Gitter des  $\alpha$ -Kupferglanzes eingebaut sein muß u. nicht kristallin als selbständige Beimengung vorliegen kann. — Die orientierten Verwachsungen zwischen Kupferglanz-Bornit, Bornit-Kupferkies, Kupferglanz-Covellin u. Kupferkies-Covellin wurden auf Grund der Atomlagen der einzelnen Gitter untersucht u. ihre Gesetzmäßigkeiten durch die Ähnlichkeit des Baues u. Abstandes der Verwachsungsebenen gedeutet. (Z. Kristallogr., Kristallgeometr., Kristallphysik, Kristallchem. Abt. A d. Z. Kristallogr., Mineral., Petrogr.] 92. 408—34. Dez. 1935. Halle [Saale.] SKAL.

**Antonio Scherillo**, *Der Mejonit vom Somma-Vesuv*. Vf. gibt eine ausführliche kristallograph. Beschreibung des Minerals. Die chem. Analyse entspricht der von BORGSTRÖM (C. 1931. I. 2736) mitgeteilten. Neben Mejonit kommt am Vesuv auch Wernerit vor, dessen Zus. erstmals mitgeteilt wird:  $3\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8 \cdot \text{CaCO}_3$  (56%),  $3\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8 \cdot \text{CaSO}_4$  (6%),  $3\text{NaAlSi}_3\text{O}_8 \cdot \text{NaCl}$  (38%). Die Röntgenanalyse des Mejonits ergibt:  $a = 12,24$  Å,  $c = 7,59$  Å,  $c/a = 0,6201$ ; die Raumgruppe  $C_{4h}^6$  ergibt kein befriedigendes Strukturmodell. (Periodico Mineral. 6. 227—39. 1935. Rom, Univ., Mineralog. Inst.) R. K. MÜLLER.

**H. Espig**, *Der synthetische Smaragd*. Es werden einige Mitteilungen über den nach dem Verf. von JAEGER u. ESPIG der I. G. FARBEN in Bitterfeld hergestellten

Smaragdkristalle gemacht u. einige mkr. Aufnahmen wiedergegeben. Das Herst.-Verf., über das Angaben nicht gemacht werden können, ist den natürlichen Bildungsbedingungen weitgehend angepaßt u. ergibt Krystalle, die im Rohzustand etwa 2 cm lang sind u. geschliffene Steine bis zu 1 Karat Gewicht liefern. Die Krystalle benötigen lange Zeit zum Wachstum u. bleiben auch als synthet. Prodd. immer noch eine gewisse Kostbarkeit. Das neue Verf. ist nicht nur für Smaragde geeignet, sondern von allgemeiner Verwendungsfähigkeit für die Mineralsynthese. — Die künstlichen Smaragdkristalle zeigen dieselbe Flächenkombination wie der Natursmaragd, bisweilen treten aber auch kleine hexagonale Pyramidenflächen auf. Chem. Zus. u. Krystallstruktur sind dieselben wie beim natürlichen Smaragd, vgl. hierzu das nachst. Ref. Die bisher mit Recht bestehende Ansicht, daß gewisse Merkmale für Natursteine charakteristisch sind u. bei synthet. Steinen niemals anzutreffen sind (Zonenstruktur, Einschlüsse kristallisierter Art u. Gaslibellen), ist beim synthet. Smaragd nicht gültig; alle genannten Merkmale der Natursteine lassen sich auch bei ihm beobachten, wie an Hand der Abbildungen gezeigt wird. (Z. Kristallogr., Kristallgeometr., Kristallphysik, Kristallchem. [Abt. A d. Z. Kristallogr., Mineral., Petrogr.] 92. 387—91. Dez. 1935. Bitterfeld.)

SKALIKS.

**E. Schiebold, Vergleichende Untersuchungen an natürlichen und synthetischen Smaragdkristallen.** Es wird über chem., kristallograph., opt. u. röntgenograph. Unters. berichtet, die zum Ergebnis führten, daß der synthet. Smaragd der I. G. FARBEN-INDUSTRIE, Bitterfeld (Herst.-Jahre: 1930/31 u. 1935) hinsichtlich Struktur, chem. Zus., Krystallform, physikal. u. chem. Verh. prinzipiell mit natürlichem Smaragd übereinstimmt u. diesem vollkommen gleichwertig ist. Die exakte kristallograph. Unters. liefert aber gewisse Unterscheidungsmerkmale, die auch prakt. wichtig sind: 1. Synthet. Krystalle haben einen höheren chem. Reinheitsgrad als natürliche, u. das theoret. Verhältnis  $\text{BeO}:\text{Al}_2\text{O}_3$  ist genauer innegehalten. Der Fe-Geh. der synthet. Steine kann evtl. als Unterscheidungsmerkmal dienen. 2. Krystalltracht, Schichtenbau, Schichtengröße sowie Verteilung u. Form der Einschlüsse sind bei synthet. u. natürlichen Steinen verschieden. 3. Die synthet. Krystalle haben eine kleinere Gitterkonstante in der  $a$ -Richtung als natürliche, das Achsenverhältnis kommt dem isomet. Wert am nächsten. 4. Die synthet. Steine liefern Röntgendiagramme mit starkem Asterismus, ferner zeigen sie größere opt. Anomalien als die natürlichen. 5. Die D. des synthet. Smaragds ist deutlich niedriger als die des natürlichen. 6. Die Spaltbarkeit nach der Basis erscheint bei synthet. Krystallen weniger ausgeprägt als bei natürlichen. Die Härte der synthet. Steine liegt zwischen 7,5 u. 7,78—8, scheint also etwas höher als bei den meisten natürlichen Krystallen. 7. Die Brechungsindizes sind beim synthet. Smaragd niedriger als beim natürlichen, die Doppelbrechung ist in beiden Fällen von derselben Größenordnung. 8. Die Farbe der synthet. Steine ist merklich tiefer als bei natürlichen. In beiden Fällen ist ein Durchlässigkeitsmaximum für natürliches Licht bei 500  $\mu$  vorhanden, daneben wahrscheinlich noch ein Absorptionsmaximum, das möglicherweise bei den synthet. Krystallen nach längeren Wellenlängen verschoben ist. 9. Der Dichroismus ist bei synthet. Steinen deutlich stärker als bei natürlichen. 10. Die synthet. Steine zeigen in gefiltertem UV-Licht eine auffällige rotbraune Fluoreszenz, durch die sie leicht von den natürlichen Steinen unterschieden werden können. 11. Synthet. Smaragde zeigen bei Ätzung mit geschmolzenem KOH eine größere Widerstandsfähigkeit als natürliche Krystalle. (Z. Kristallogr., Kristallgeometr., Kristallphysik, Kristallchem. [Abt. A d. Z. Kristallogr., Mineral., Petrogr.] 92. 435—73. Dez. 1935. Leipzig, Inst. f. Mineralogie u. Petrographie d. Univ.)

SKALIKS.

**H. W. Fairbairn, Eine petrographische Gefügeuntersuchung von Gips.** Drei Proben von gipsführenden Schiefen verschiedener Fundorte in Tirol wurden nach den üblichen Methoden petrograph. untersucht. Eine genauere Unters. der einzelnen Körner wurde dann anschließend mit dem Universaltisch durchgeführt. Einzelheiten über die Ergebnisse vgl. im Original. (Z. Kristallogr., Kristallgeometr., Kristallphysik, Kristallchem. [Abt. A d. Z. Kristallogr., Mineral., Petrogr.] 92. 321—43. Dez. 1935. Innsbruck, Mineralog. Inst.)

SKALIKS.

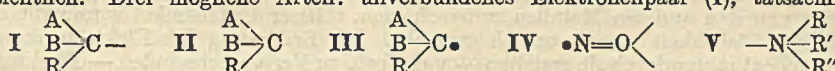
**Antonio Scherillo, Beschreibung einiger Laven vom Demavend (Persien).** Die untersuchten Laven vom Demavend (Elburskette) zeigen Porphyrgefüge mit Plagioklas, Pyroxen, Biotit u. Apatit, teilweise auch mit basalt. Hornblende, Hypersthen u. Olivin. Als Feldspat enthalten sie einen sauren Andesin. Besonders charakteristisch sind die Apatitkristallite. (Periodico Mineral. 6. 221—25. 1935. Rom, Univ., Mineralog. Inst.)

R. K. MÜLLER.

## D. Organische Chemie.

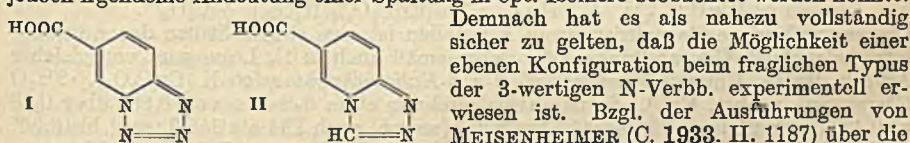
D<sub>1</sub>. Allgemeine und theoretische organische Chemie.

**F. Arndt und B. Eistert**, Über den „Resonanz“- und „Zwischenstufen“-Begriff bei organischen Substanzen mit mehrfachen Bindungen und die Elektronenformeln. Nach quantentheoret. Anschauungen u. Überlegungen stehen die möglichen Verteilungsfunktionen der Elektronendichte im Mol. mit dem durch die einfache Valenzstrichformel symbolisierten Zustand (1 Strich = 1 Elektronenpaar) im energet. Gleichgewicht. Vff. verweisen darauf, daß der von physikal. Seite entwickelte Begriff der „Resonanz“ zwischen den „elektromeren“ Strukturen von ARNDT seit 12 Jahren aus rein chem. Beobachtungen abgeleitet u. in der „Zwischenstufentheorie“ angewandt wurde. Sie diskutierten die von ARNDT u. Mitarbeitern vorliegenden Arbeiten: Energie- u. Bindungsgleichgewichte der Pyrone u. Pyridone sowie die elektromeren Grenzformen von Carbonylverb. Zur Vereinfachung der Verständigung, zur Deutung von Rk.-Abläufen sowie zur Aufstellung von Feinstrukturformeln wird vorgeschlagen, den Valenzstrich nicht einfach als Symbol der Valenz schlechthin, sondern für ein Elektronenpaar zu setzen. Nach der bisher gebräuchlichen Schreibweise ist z. B. die „Valenzlücke“ an einem beliebig substituierten CH<sub>3</sub>-Rest hinsichtlich ihrer elektronentheoret. Bedeutung nicht ersichtlich. Drei mögliche Arten: unverbundenes Elektronenpaar (I), tatsächliche

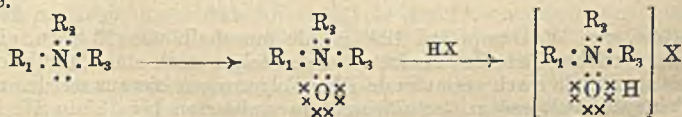


Lücke (Sextett) am C (II) u. nicht gepaartes Einzelelektron (III). Dadurch bedingter Anionencharakter von I (Elektronenüberschuß); II ist ein Kation (Elektronen fehlen) u. III ist ein neutrales „freies Radikal“. Leicht ersichtliche Vorteile dieser Schreibart: Die opt. Aktivität — falls vorhanden — von CH<sub>3</sub>-Resten (I) bleibt bei Wanderung erhalten, Reste II unterliegen der WALDENschen Umkehrung oder Racemisierung, an III lagern sich nur freie Atome (Na) oder Radikale — wie NO (IV) —, an I lagern sich nur Kationen, an II nur Anionen oder Atomgruppen mit unverbundenen Elektronenpaaren wie V an. (Z. physik. Chem. Abt. B. 31. 125—31. Dez. 1935. Istanbul u. Ludwigshafen.) G. P. WOLF.

**J. Kenner und F. S. Statham**, Zur Stereochemie des 3-wertigen Stickstoffs. JACKSON u. KENNER (C. 1928. I. 2613) haben bzgl. der Stereochemie des 3-wertigen N auf die Möglichkeit hingewiesen, daß das allgemeine Fehlen der bei tetraedr. Konfiguration zu erwartenden Isomerie bei Verb. vom Typus N a b c auf der Fähigkeit derartiger Verb., sich in ihre Spiegelbildisomeren umzuwandeln, beruhe, u. daß eine ebene Konfiguration ein Zwischenstadium dieser Umwandlung sei. Zur Bestätigung dieser Annahme wurden verschiedene Alkaloidsalze von I u. II untersucht, ohne daß jedoch irgendeine Andeutung einer Spaltung in opt. Isomere beobachtet werden konnte.



Demnach hat es als nahezu vollständig sicher zu gelten, daß die Möglichkeit einer ebenen Konfiguration beim fraglichen Typus der 3-wertigen N-Verb. experimentell erwiesen ist. Bzgl. der Ausführungen von MEISENHEIMER (C. 1933. II. 1187) über die theoret. Grundlagen der N-Stereochemie auf Grund der Nichtspaltbarkeit des Chinolin-oxyds weisen Vff. darauf hin, daß die Doppelbindung zwischen dem N-Atom u. dem einen C-Atom nach üblicher Vorstellung den Ersatz der tetraedr. durch eine ebene Konfiguration zur Folge haben muß, eine Nichtspaltbarkeit also zu erwarten ist. Ferner weisen Vff. darauf hin, daß die Bldg. eines Aminoxyds aus dem Amin u. seine Salzbdg. wie untenstehend verläuft. Das Anion x erhält ein Elektron keineswegs vom N, sondern vom H; es entfällt demgemäß bei den Betrachtungen von MEISENHEIMER die Beweiskraft gegen eine von PHILLIPS (J. chem. Soc. London 127 [1925]. 2558) vertretene Hypothese.

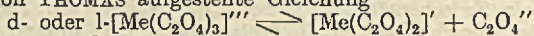


Versuche. Folgende Salze der Benzotetrazolcarbonsäure (I) wurden dargestellt u. untersucht: Brucinsalz, aus CH<sub>3</sub>OH, F. 240—244°, [α]<sub>D</sub><sup>18</sup> = +1,113° (Chlf.); Chinin-

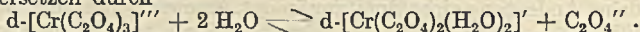
salz, aus CH<sub>3</sub>OH, F. 205—210°,  $[\alpha]_D^{17} = -145,2^{\circ}$  (Essigsäure); *Strychninsalz*, aus CH<sub>3</sub>OH, F. 220—224°,  $[\alpha]_D^{17} = -1,559^{\circ}$  (Chlf.); *Cinchoninsalz*, aus CH<sub>3</sub>OH, F. 220°,  $[\alpha]_D^{21,5} = +144,0^{\circ}$  (10-n. Essigsäure). — Von der *Benzotriazolcarbonsäure* (II) wurden folgende Salze dargestellt u. untersucht: *Brucinsalz*, kristallisiert aus CH<sub>3</sub>OH mit 2 Mol. CH<sub>3</sub>OH, F. (CH<sub>3</sub>OH-frei) 218°,  $[\alpha]_D^{20} = -18,71^{\circ}$  (10-n. Essigsäure); *Chininsalz*, kristallisiert aus Methyläthylketon mit Lösungsm., F. (methyläthylketonfrei) 135 bis 145°,  $[\alpha]_D^{17,5} = -161,6^{\circ}$  (Essigsäure); mit Strychnin, Cinchonin u. Cinchonidin konnten keine Salze erhalten werden. (Ber. dtsh. chem. Ges. 69. 187—88. 8/1. 1936. Manchester, Coll. of Technology.)

CORTE.

**Christopher Hollis Johnson**, *Studien über optische Aktivität. IV. Racemisierung der optisch aktiven Oxalate.* (III. vgl. C. 1933. II. 670.) — Vf. untersucht die verschiedenen Wege, auf denen bei opt.-akt. Komplexverb. die zusammengesetzten Ionen ihre Aktivität verlieren können. Von den 13 dreiwertigen Metallen, welche mit je 3 Oxalationen komplexe Anionen vom Typus  $Me[(C_2O_4)_3]^{3-}$  bilden, sind V, Cr, Mn, Fe, Ru, Rh, Ir u. Al die wichtigsten. Mit Sicherheit ist opt. Isomerie bei Cr, Co, Rh u. Ir festgestellt, während sie bei Fe u. Al strittig ist. Bei den restlichen Metallen ließen sich bisher wegen fehlender Löslichkeit keine Bestst. durchführen. Vf. schloß (C. 1933. I. 1727) aus den magnet. Suszeptibilitäten auf eine Ähnlichkeit der Elektronenkonfiguration des Cr<sup>III</sup>, Co<sup>III</sup> u. des Ir<sup>III</sup> in den Oxalaten, durch die sie sich von den anderen Metallen unterscheiden. Dieser Unterschied wurde für die Frage der Löslichkeit verantwortlich gemacht. Die Bedeutung der Elektronenkonfiguration liegt in der durch sie erzielten — von Verb. zu Verb. wechselnden — Bindungsenergie, die zuweilen eine Veränderung der magnet. Suszeptibilität bewirkt. Komplexe Ionen unterliegen häufig einer Racemisierung in Lsg. u., wie Vf. neuerdings zeigen konnte (s. u.), auch in kristallisiertem Zustand. Die Verb. des Rh u. Ir sind stabil; bei 100° zeigen sie eine schwache, wohl auf Hydrolyse zurückzuführende Abnahme der Drehung. Nach einer krit. beleuchteten Zusammenstellung der von anderen Seiten vorliegenden Arbeiten nimmt Vf. Stellung zur Frage der Racemisierung, für deren Erklärung er zwei Theorien aufstellt u. die Theorie von THOMAS (C. 1921. III. 1228) ausführlich kritisch betrachtet. Nach JOHNSON sind Ionisation oder intramolekulare Umwandlung die Ursachen der Racemisierung. Wegen unzuverlässiger experimenteller Befunde (im Einzelnen: Fällung unl. Oxalate durch gewisse positive Ionen, Messungen der elektr. Leitfähigkeit u. des elektr. Potentials, Einfluß des Lösungsm. auf die Geschwindigkeit der Racemisierung) wird die bisherige THOMASSCHE Annahme „sekundärer Ionisation“ als auf irrtümlichen Annahmen beruhend, verlassen. Vf. berücksichtigt bei seiner Formulierung der Racemisierung den Einfluß des Lösungsm., z. B. des W., die von THOMAS aufgestellte Gleichung



ist somit zu ersetzen durch



Die neu gefundene Racemisierung in Krystallen ist eine starke Stütze der Annahme intramolekularer Umwandlungen, die naturgemäß auch in fl. Lösungsm. von gleicher Art sein dürfte. Untersucht wurden die d- u. l-*Kaliumchromoxalate*  $K_3[Cr(C_2O_4)_3] \cdot 2H_2O$  (Darst. vgl. nachst. Ref.). So nahm die Drehung eines d-Salzes von 0,86° über 0,76 u. 0,43° (nach 21 bzw. 66 Tagen) über 0,25° (sowohl nach 234 als 345 Tagen) bis 0,05° nach 462 Tagen ab. Zur Feststellung des Einflusses der Temp. auf die Racemisierungsgeschwindigkeit wurde eine Probe d-Salz bei verschiedenen Temp. untersucht (bei Raumtemp. das Hydrat; bei 115° das wasserfreie Salz). Durch Erhitzen des d- oder

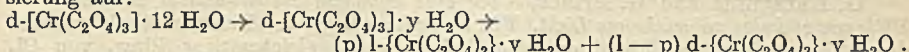
Tage	beobachtete Drehung	
	16°	115°
0	61°	61°
38	47°	62°
87	41°	53°

l-Salzes in Ggw. von W.-Dampf auf 120° wurde innerhalb von 12 Stdn. eine völlige Racemisierung erreicht. Bei allen Inaktivierungen folgte nach einer Induktionsperiode eine dann bis zum Ende rasch verlaufende Rk.; Folgerungen hieraus werden noch nicht gezogen. *Tristrychninchromi-* u. *cobaltioxalat* racemisierten bei 18° in W. langsamer als die entsprechenden K-Salze. Das in den Verb. enthaltene W. ist locker gebunden, es kann im Vakuum durch P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> bei Zimmertemp. entfernt werden. — Bei der zur



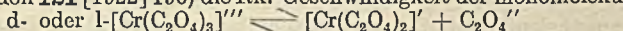
Wiedergewinnung in W. gel. opt.-akt. Salze üblichen Methode der Fällung mit absol. A. wurde beim d-Chromioxalat eine fortschreitende Racemisierung durch wiederholte Fällung beobachtet; das Filtrat zeigte eine stärkere Rechtsdrehung. Das Racemat ist weniger l. als seine akt. Komponenten (Naheres im Original). Vf. diskutiert kurz die Formulierung  $[\text{Me}(\text{C}_2\text{O}_4)_3 \cdot x \text{H}_2\text{O}]''$  (vgl. CHARONNAT, C. 1932. I. 369). (Trans. Faraday Soc. 31. 1612—21. Dez. 1935. Bristol, Univ.) G. P. WOLF.

C. H. Johnson und A. Mead, *Studien über optische Aktivität. V. Racemisierung der Strychninsalze von d- und l-Chromioxalat in kristallisiertem Zustand.* (IV. vgl. vorst. Ref.) Die von JOHNSON gefundene Racemisierung für opt.-akt. *Trichromi-* u. *-kobaltioxalate* wurde erstmals am *Tristrychnin-l-cobaltioxalat* beobachtet. Wegen der leichten Darst. des Str-d  $[\text{Cr}(\text{C}_2\text{O}_4)_3] \cdot 12 \text{H}_2\text{O}$  (I) wurden die meisten Beobachtungen an diesem Salz durchgeführt. Die Abnahme der Drehung geht nicht der Dehydratisierung parallel, sondern folgt derselben später.  $\text{P}_2\text{O}_5$  entfernt im Vakuum bei Zimmer-temp. das W. vollständig innerhalb von 5 Stdn., dabei erfolgt Racemisierung bis zu 10%. Feste Salze besitzen nach mehrtägigem Erhitzen noch 10—20% der ursprünglichen Aktivität. Vf. stellt folgendes Schema für den Prozeß der Dehydratisierung u. Racemisierung auf:

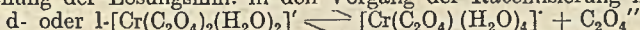


( $p \equiv 0,5$  ist die Wahrscheinlichkeit der Inversion;  $y = 0,1; 2, 3, \dots$ ;  $p$  ist eine von  $y$  abhängige Variable). Nach Verlust der 12 Moll. Krystallwasser ist die Krystallfarbe grüner, diese hat jedoch mit der Racemisierung keinen Zusammenhang. Vf. nimmt die Bldg. eines neuen Krystalltyps mit racem. Einheitszelle bei bleibender fl. Phase an. — *Strychninchromioxalat*, welches durch mehrtägiges Erhitzen auf 110° zu ca. 80% racemisiert war, ist völlig l. in Chlf., so daß bei der Inaktivierung keine Zers. unter Bldg. in Chlf. unl. org. Verb. (auch mit  $\text{CaCl}_2$  kein  $\text{K}_2\text{C}_2\text{O}_4$  nachweisbar) stattfindet. Weitere Bestätigung durch Aufnahme der Absorptionsspektren von I sowie der entsprechenden l-Form u. des Racemats in Chlf.; das Maximum liegt stets bei 5700 Å. — Darst. von I aus äquivalenten Mengen k. gesätt. wss. Lsg. von Kaliumchromioxalat (ca. 0,25-mol.) u. nahezu gesätt. Strychninsulfatlsg. Der Nd. enthält den größten Teil des wl. I. Aus dem Filtrat können durch Stehen u. Eiskühlung weitere Mengen gewonnen werden; kleine, schuppige Krystalle.  $[\text{M}]_D$  in Chlf. für 5893 Å:  $6,85 \pm 0,5 \times 10^3$ ; eine Erhöhung auf den in W. erhaltenen Wert  $7,35 \times 10^3$  gelang nicht. Die d- u. l-Verb. haben verschiedene Löslichkeit in Chlf. Isolierung des l-Salzes ist auf diese Weise durch langsame Krystallisation aus der Lsg. des Racemats in Chlf. möglich. Beide Enantiomere wurden erstmals in opt. reinem Zustand dargestellt. (Trans. Faraday Soc. 31. 1612—32. Dez. 1935.) G. P. WOLF.

N. W. D. Beese und C. H. Johnson, *Studien über optische Aktivität. VI. Racemisierung von Kaliumchromioxalat in wässriger Lösung. Der beschleunigende Einfluß von Ionen.* (V. vgl. vorst. Ref.) Unters. über den Ablauf der Racemisierung von Koordinationsverb. lagen bisher nicht vor. Nur THOMAS bestimmte annähernd (J. chem. Soc. London 121 [1922] 196) die Rk.-Geschwindigkeit der monomolekularen Rk.



mittels Kaliumchromioxalat bei 4 verschiedenen Temp. zwischen 0 u. 24°. Nach THOMAS sollte die Inaktivierung durch Wiedervereinigung der auf der rechten Seite stehenden Ionen erfolgen. Jedoch bewirkt der Eintritt von W. (komplex) u. rückwärtiger Ersatz desselben durch  $\text{C}_2\text{O}_4''$  keine Inversion. Sollte wirklich  $\text{C}_2\text{O}_4''$  abgesondert werden, so muß die rückläufige Wiedervereinigung sehr schnell verlaufen, da sich  $\text{C}_2\text{O}_4''$  in Lsg. nicht nachweisen läßt (vgl. Teil IV). Andererseits muß nach Vff. die Einbeziehung der Lösungsm. in den Vorgang der Racemisierung nach



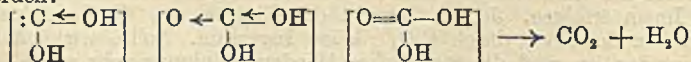
von einem Verlust der Aktivität begleitet sein, da das komplexe Kation nicht asymmetr. ist. Bei Annahme stattfindender Ionisation sollte sich dieselbe durch Zusatz l. Oxalate zurückdrängen, durch Vermehrung der Chromioxalatkonz. vergrößern lassen. Vff. untersuchen zunächst die Konz.-Abhängigkeit der Racemisierungsgeschwindigkeit in reinem W. u. den Einfluß von wss.  $\text{K}_2\text{C}_2\text{O}_4$ -Lsg. als zugefügte „gemeinsame Ionen“. Vergrößerung der Konz. sowohl wie Zusatz der Ionen bewirken beidmalig Zunahme der Racemisierungsgeschwindigkeit. Vff. lehnen die von THOMAS angenommene Dissoziation ab u. befürworten eine intramolekulare Umordnung unter Beteiligung des Lösungsm. — Zur Best. des Einflusses fremder Ionen wurde eine 0,0096-mol. wss. Lsg. von d- $\text{K}_3[\text{Cr}(\text{C}_2\text{O}_4)_3] \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$  benutzt. (Zunahme der Geschwindigkeit: +, ver-

minderte Racemisierungsgeschwindigkeit: —). Einwertige Kationen (0,05-mol.): +; einwertige Anionen (OH' ausgenommen): unbedeutender Einfluß. H' (0,002-n.): +. Alkalimetalle: + (Li' am stärksten). Sonderstellung von Ag' u. Tl': größerer beschleunigender Einfluß als die Alkalimetalle; schwächer als die zweiwertigen Kationen. Das Mercurioion verhält sich wie Hg<sub>2</sub><sup>++</sup>, HgCl<sub>2</sub> ist völlig unwirksam. Näheres sowie Ni'' im Original. Zweiwertige Kationen: +, ca. 100-fach schwächer Mo'. Dreiwertige Kationen: deutliche Trennung in die beiden Gruppen La<sup>+++</sup>-Ce<sup>+++</sup> u. Cr<sup>+++</sup>-Al<sup>+++</sup>. Vierwertige Kationen: Ce<sup>+++</sup> analog Ce<sup>+++</sup> bei gleicher Konz. Th (SO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> zeigt etwas größere Beschleunigung. Somit zunehmende Beschleunigung der Racemisierung mit steigender Wertigkeit. Vff. schließen aus ihren Ergebnissen auf den Zustand der in Lsg. vorliegenden Ionen. Die Ionen von Te, Cr oder Al verhalten sich wie z. B. [Cr(OH)]<sup>++</sup> oder [Al(OH)]<sup>++</sup>. — Die Abhängigkeit der Racemisierungsgeschwindigkeit von der Konz. zugefügter Salze wurde über einen großen Konz.-Bereich für MnCl<sub>2</sub>, CuCl<sub>2</sub> u. CaCl<sub>2</sub> bestimmt. Die Unterss. sollen auf die komplexen einwertigen Ionen [Cr en (C<sub>2</sub>O<sub>4</sub>)<sub>2</sub>] u. [Cr en<sub>2</sub> (C<sub>2</sub>O<sub>4</sub>)] ausgedehnt werden. (Trans. Faraday Soc. 81. 1632 bis 1642. Dez. 1935. Bristol, Univ.) G. P. WOLF.

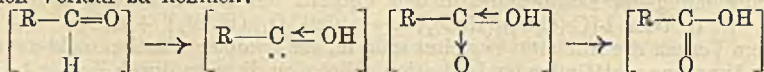
**G. Karagunis und G. Drikos**, *Über eine Synthese optisch-aktiver Moleküle mit Hilfe von zirkular polarisiertem Licht*. Vff. bestrahlen Lsgg. von Triarylmethylradikalen, die drei verschiedene Substituenten enthalten, unter gleichzeitiger Einw. von Cl<sub>2</sub> oder Br<sub>2</sub> mit zirkular polarisiertem Licht u. beobachten das Auftreten von Drehungen (0,08 bzw. 0,15 ± 0,01°). Bei Anwendung von rechtszirkularem Licht ist die beobachtete Drehung negativ, bei linkszirkularem Licht positiv. Bei Bestrahlung mit gewöhnlichem Licht tritt keine Drehung auf. Ebenso wenig tritt Drehung auf, wenn unter den gleichen Bedingungen symm. Triarylmethylradikale unter der Einw. von zirkular polarisiertem Licht mit Halogenen behandelt werden. — Vff. sind der Meinung, daß es sich um eine asymm. Synthese u. nicht um asymm. Zers. handle, da die Verb. farblos sind u. von den angewandten Wellen (4300 u. 5890 Å) nicht zers. werden sollten u. da ferner Lsgg. von reinen d,l-Triarylmethylhalogeniden bei der Bestrahlung mit denselben Wellen keine Drehung ergeben. — Aus ihren Verss. schließen Vff. auf die Tetraederkonfiguration der Triarylmethylradikale, da bei planer Anordnung keine opt. Aktivität entstehen könnte. (Praktika 9. 177—81. [Orig.: dtseh.]) O. SCHEIDT.

**T. R. Seshadri**, *Die Konstitution von Ameisensäure und Formiaten*. Während nach RAY (C. 1935. I. 1523) das abweichende Verh. der Ameisensäure gegenüber den anderen Fettsäuren darauf zurückzuführen ist, daß nicht das H-Atom der OH-Gruppe, sondern das am C sitzende H-Atom ionisierbar ist, nimmt Vf. an, daß Ameisensäure bei gewissen Rkk. eine isomere Umwandlung in Dioxymethylen erleiden kann.

$\text{H}-\text{C} \begin{matrix} \text{O} \\ \text{OH} \end{matrix} \rightleftharpoons \text{C} \begin{matrix} \text{OH} \\ \text{OH} \end{matrix}$ . Für diese Annahme spricht, neben Elektronentheoret. Erwägungen, 1. daß SCHEIBLER die Verb. C(OC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub> u. C(ONa)(OC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>) dargestellt haben will; 2. daß sich Ameisensäureäthylester wie eine ionisierbare Verb. verhält; u. 3. daß Cyanwasserstoff in 2 isomeren Formen reagieren kann. Durch die Annahme der Dioxymethylenform finden sowohl die Darst. als auch alle besonderen Eigg. der Ameisensäure eine leichte Erklärung. Die leichte Oxydierbarkeit kann folgendermaßen erklärt werden:



Die Oxydation von Aldehyden, die am besten in alkal. Lsg. stattfindet, scheint einen ähnlichen Verlauf zu nehmen:



Demnach scheint die alte Vorstellung richtig zu sein, daß die abweichenden Eigg. der Ameisensäure darauf zurückzuführen sind, daß in der Ameisensäure eine Aldehydgruppe existiert. (Current Sci. 3. 353—54. 1935. Waltair, Andhra Univ.) CORTE.

**S. G. P. Plant und M. E. Tomlinson**, *Die Struktur von Glutarylchlorid*. Die bisher aus Glutarylchlorid erhaltenen Verb. wurden sämtlich von der symm. Formel abgeleitet, obwohl die unsymm. Struktur I für die Bldg. eines schlecht definierten Prod., das von SKRAUP u. GUGGENHEIMER (Ber. dtseh. chem. Ges. 58 [1925] 2488) aus Chlorbenzol erhalten wurde, verantwortlich sein kann. Vff. fanden, daß Glutaryl-

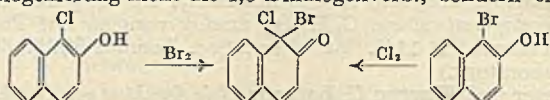
chlorid bei der Rk. mit Anisol u.  $\text{AlCl}_3$  nach beiden Formeln reagiert unter Bldg. von  $\alpha, \gamma$ -Dianisylpropan u.  $\delta, \delta$ -Di-*p*-anisylvalerolacton. Mit Phenetol wurden die entsprechenden Verb. erhalten. Zur Vergleichszwecken wurden ferner  $\gamma$ -Anisoyl- u.  $\gamma$ -Phenetoylbuttersäure aus Anisol bzw. Phenetol u. Glutarsäureanhydrid hergestellt.

Versuche.  $\alpha, \gamma$ -Dianisylpropan,  $\text{C}_{19}\text{H}_{20}\text{O}_4$ , aus Anisol u. Glutarylchlorid in  $\text{CS}_2$  beim Behandeln mit  $\text{AlCl}_3$ , anschließend Erhitzen (2 Stdn.) u. Extrahieren des Rk.-Prod. mit wss.  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ; der Rückstand lieferte aus A. Nadeln, F. 99°. Aus der  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ -Lsg. wurde durch verd.  $\text{HCl}$   $\delta, \delta$ -Di-*p*-anisylvalerolacton ausgefällt; nach Vakuumdest. aus Bzl.-PAe. Prismen, F. 111–113°. —  $\alpha, \gamma$ -Diphenetoylpropan,  $\text{C}_{21}\text{H}_{24}\text{O}_4$ , analog vorigem mit Phenetol, aus A. Nadeln, F. 133°;  $\delta, \delta$ -Di-*p*-phenetylvalerolacton, aus Bzl.-Petroleum Prismen, F. 82°. —  $\gamma$ -Anisoylbuttersäure,  $\text{C}_{12}\text{H}_{14}\text{O}_4$ , aus Anisol u. Glutarsäureanhydrid in  $\text{CS}_2$  mit  $\text{AlCl}_3$ ; aus A. prakt. farblose Prismen, F. 137°. —  $\gamma$ -Phenetoylbuttersäure,  $\text{C}_{13}\text{H}_{16}\text{O}_4$ , analog vorigem mit Phenetol; aus Bzl. nahezu farblose Prismen, F. 114°. (J. chem. Soc. London 1935. 856. Oxford, The Dyson Perrins Laboratory.)

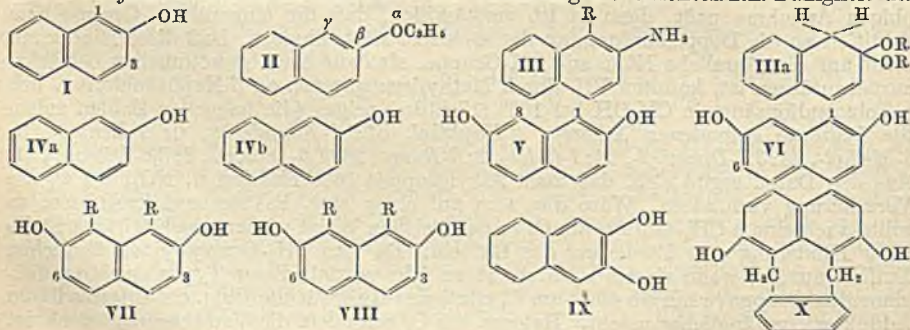
CORTE.

Louis F. Fieser und Warren C. Lothrop, *Die Struktur von Naphthalin*. MARCKWALD (Liebigs Ann. Chm. 274 [1893]. 331; 279 [1894]. 1) hat auf die Unterschiede hingewiesen, die zwischen den beiden o-Stellungen der funktionellen Gruppe von  $\beta$ -Naphthol sowie  $\beta$ -Naphthylamin bestehen, u. diese Unterschiede mit Hilfe der ERLÉNMEYERSCHEN Naphthalinformel I erklärt, wonach zwischen  $\text{C}_1$  u.  $\text{C}_2$  eine Doppelbindung u. zwischen  $\text{C}_2$  u.  $\text{C}_3$  nur eine einfache Bindung liegt. Für diese Annahme spricht ferner, daß  $\beta$ -Naphthol am  $\text{C}_1$  kuppelt; ist aber diese Stellung durch eine stabile Gruppe (Alkyl) versperrt, so tritt mit diazotierten Aminen keine Kupplung ein, während eine weniger stabile Gruppe (COOH, Halogen) durch das Reagens verdrängt wird. In keinem Falle wird die andere o-Stellung angegriffen. Welcher Mechanismus auch für diese Rkk. angenommen wird, der Rk.-Verlauf in einem Falle u. das Ausbleiben im anderen Falle ist auf die Lage der Doppelbindung zwischen  $\text{C}_1$  u.  $\text{C}_2$  zurückzuführen. Die Umwandlung von  $\beta$ -Naphtholallyläther (II) in 1-Allyl-2-naphthol folgt denselben Regeln, ein Substituent am  $\text{C}_1$  verhindert die Umlagerung (vgl. CLAISEN, Ber. dtsh. chem. Ges. 45 [1912] 3157). Wird diese Rk. als einfache  $\alpha, \gamma$ -Verschiebung angesehen, so zeigt das Ausbleiben der Rk. bei in 1-Stellung substituierten Äthern, daß  $\text{C}_3$  nicht das Ende eines  $\alpha, \gamma$ -Systems bilden kann u. damit, daß zwischen  $\text{C}_2$  u.  $\text{C}_3$  keine Doppelbindung liegt. Auch die SKRAUPSCHEN Rk. zeigt die gleiche Besonderheit, während  $\beta$ -Naphthylamin einen Heteroring nach  $\text{C}_1$  schließt, sind Verb. vom Typus III abgeneigt, Naphthochinoline zu bilden (vgl. MARCKWALD, l. c., FRIES, C. 1935. II. 220). Einen weiteren Beweis für eine fixierte Bindungsstruktur in mindestens einem Teil des Naphthalinmoleküls liefern Rkk., die unter Ersatz oder Veränderung einer funktionellen Gruppe verlaufen. Nach der Theorie von HENRY (Ber. dtsh. chem. Ges. 10 [1877] 2041) u. WEGSCHEIDER (Mh. Chem. 16 [1895]. 140) verläuft die Verätherung von  $\beta$ -Naphthol wahrscheinlich über ein Additionsprod. III a, das W. verliert. Die Arbeit von WOROSHTZOW (Bull. Soc. chim. France [4] 35 [1924]. 996) deutet ebenfalls auf diesen Strukturtypus für das Bisulfitadditionsprod. von BUCHERER (J. prakt. Chem. 69 [1904]. 49) hin. Ob nun diese Formulierung den genauen Mechanismus darstellt oder nicht, so steht doch eine derartige Beteiligung der Doppelbindung kaum in Frage. Nach DAVIS (J. chem. Soc. London 77 [1900]. 33) wird die Verätherung nahezu vollständig unterbunden durch Einführung von Halogen oder  $\text{NO}_2$  an  $\text{C}_1$ , was gut zu der obigen Annahme paßt, denn es ist verständlich, daß die eingeführte Gruppe eine Addition an die Doppelbindung, an der sie selbst sitzt, hindert. Daß diese Hinderung nicht auf die räumliche Nähe zur OH-Gruppe, also auf einen gewöhnlichen o-Effekt, zurückzuführen ist, konnten Vff. durch Methylierungsverss. an  $\beta$ -Naphtholderivv. mit *p*-Toluolsulfonsäure in  $\text{CH}_3\text{OH}$  bei 100° (17 Stdn.) zeigen (die folgenden Zahlen geben die Prozente gefundenen Äthers):  $\beta$ -Naphthol, 51; 1-Äthylderiv., 0; 1-Benzyl-, 0; 6-Methyl-, 74; 3,7-Dimethyl-, 94; 1-Chlor-, 2; 6-Brom-, 26; 1,6-Dibrom-, 2; 3,6-Dibrom-, 11. Aus den Daten ergibt sich, daß auch Alkylgruppen (wie Halogen u.  $\text{NO}_2$ ) am  $\text{C}_1$  die Verätherung verhindern. Wäre dies nun auf einen ster. Faktor zurückzuführen, so sollte auch eine o- $\text{CH}_3$ -Gruppe am  $\text{C}_3$  in der gleichen Weise wirken, doch tritt an Stelle einer Hinderung eine Förderung der Rk. ein. Da eine  $\text{CH}_3$ -Gruppe einen ähnlichen Einfluß ausübt, wenn sie am  $\text{C}_6$  sitzt, ist zu folgern, daß dieser Typus einer o,*p*-dirigierenden Gruppe (wenn sie nicht am  $\text{C}_1$  sitzt) den Kern für die Bldg. des intermediären Adduktes empfänglicher macht. Halogen am  $\text{C}_3$  behindert die Verätherung, doch ist

dieser Einfluß eher ein chem. als ein stereochem., da Halogen am C<sub>6</sub> einen ähnlichen Einfluß ausübt. Alle diese Tatsachen weisen auf die Anwesenheit einer Doppelbindung zwischen C<sub>1</sub> u. C<sub>2</sub> u. die Abwesenheit zwischen C<sub>2</sub> u. C<sub>3</sub> hin. In allen diesen Fällen stehen die Naphthalinverb. in ausgesprochenem Gegensatz zu den entsprechenden Bzl.-Derivv. Ein p-Alkylphenol mit 2 freien o-Stellungen wird erst in der einen, u. dann in der anderen o-Stellung substituiert. Benötigt die erste Rk. in irgendeiner Weise eine enol. Doppelbindung, so findet vor der zweiten Rk. eine Wanderung der Doppelbindungen statt, um auch für diese Rk. eine geeignete Enolgruppierung zu schaffen. Daß die Doppelbindungen im Naphthalin nicht derartig frei wandern können, zeigen die Verss. von ZINCKE (Ber. dtsh. chem. Ges. 21 [1880]. 3378. 3540) u. FRIES (Ber. dtsh. chem. Ges. 39 [1906]. 435; 41 [1908]. 2614; C. 1931. I. 934) über die Halogenierung von Naphtholen u. Naphthylaminen. 1-Chlor (oder Brom)-2-naphthol bildet bei der Halogenierung nicht die 1,3-Dihalogenverb., sondern ein Ketohalogenid:



Das Halogen, das zur freien o-Stellung keine Doppelbindung findet, reagiert mit dem  $-CX=C(OH)-$ System, obwohl dieses weniger für die Rk. geeignet ist, als das System  $-C(OH)=CH-$ , sofern es erreichbar wäre (FRIES, Liebigs Ann. Chem. 454 [1927]. 121). Alle angeführten Tatsachen können sowohl durch Formel I als auch IVa erklärt werden, obwohl in letzterem Fall eine zusätzliche Annahme gemacht werden muß, warum die Verb. nicht in der anderen möglichen Form IVb existiert. Anzeichen für die Bindungsstruktur beider Ringe sollte das Verh. von 2,6- u. 2,7-Dioxynaphthalin liefern. Besitzt letztere Verb. die symm. Struktur V, so müßte es an den beiden enol. o-Stellungen C<sub>1</sub> u. C<sub>6</sub> angegriffen werden, während bei Struktur VI Substitution an C<sub>1</sub> u. C<sub>6</sub> zu erwarten ist. Tatsächlich findet Kuppelung an C<sub>1</sub> u. C<sub>6</sub> statt (vgl. RUGGLI u. COURTIN, C. 1932. I. 2844), doch ist dies kein Beweis für V, denn es kann angenommen werden, daß der 1. Substituent an C<sub>1</sub> tritt u. daß dann eine Bindungsverschiebung zur anderen unsymm. Anordnung eintritt unter Bldg. einer Enolgruppe am C<sub>6</sub>. Dagegen gelingt eine Entscheidung auf folgendem Wege: Besitzt das 1,8-Dialkylderiv. des 2,7-Dioxynaphthalin die Struktur VII, so müßte es zu einer o-Substitution am C<sub>3</sub> u. C<sub>6</sub> nicht fähig sein. Besitzt es dagegen die Struktur VIII oder kann es sich zu dieser Form tautomerisieren, so müßte Substitution am C<sub>6</sub> möglich sein. Zur Prüfung dieser Frage wurden derartige Verb., sowie auch verschiedene 1,5-Dialkyl-2,6-dioxynaphthaline hergestellt u. ihre Rkk. untersucht. Diese Naphthole kuppeln nicht einmal mit besonders akt. Diazo-komponenten u. ihre Allylather lagern sich nicht um. Dadurch wird für die Naphthole u. auch für Naphthalin die unsymm. Formel ausgeschlossen. Naphthalin muß die symm. Struktur von ERLÉNMEYER besitzen; die Bindungen nehmen feste Stellungen ein u. können nicht frei wandern. Einen weiteren Beweis für die Bindungsstruktur bietet die Tatsache, daß 2,3-Dioxynaphthalin nicht zu dem entsprechenden Chinon oxydiert werden kann. Dies ist nicht darauf zurückzuführen, daß das hypothet. 2,3-Chinon zu wenig beständig ist, sondern darauf, daß als primäres Oxydationsprod. ein freies Radikal mit einwert. O entsteht. Die beiden OH-Gruppen wirken unabhängig voneinander u. nicht als eine Einheit, wie es der Fall wäre, wenn die C-Atome 2 u. 3 durch eine Doppelbindung verbunden wären. Die Verb. scheint also nicht fähig zu sein, in der unsymm. Form IX zu existieren. Zur Erklärung der erhöhten Rk.-Fähigkeit der



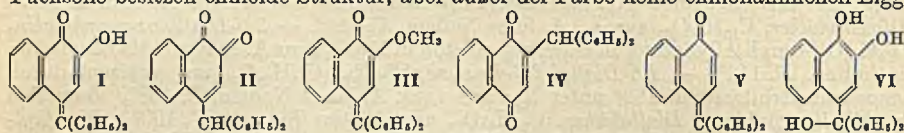
$\alpha$ -Stellung des Naphthalins ziehen Vff. einen Vergleich mit den Diphenylpolyenen heran, in denen die reaktionsfähigen Stellen die Enden des konjugierten aliph. Systems sind, die in Bzl.-Ringenden endigen. Im Naphthalin ist das 1,4-konjugierte System an beiden Enden ähnlich verankert, nämlich im gleichen Bzl.-Ring, so daß möglicherweise dieselben Faktoren die Rk.-Fähigkeit in beiden Fällen bestimmen.

Versuche. *1,5-Diaceto-2,6-dioxynaphthalin*,  $C_{14}H_{12}O_4$ , durch Kochen von 2,6-Diacetoxynaphthalin mit  $AlCl_3$  in  $CS_2$  u. anschließendes Erhitzen des Rk.-Prod. auf  $150^\circ$  (4 Stdn.); aus Bzl.-Lsg. feine, hellgelbe Platten, F.  $263^\circ$ ; Red. nach CLEMMENSEN gelang nicht u. die Red. nach WOLF-KISHNER sowie die Hochdruckhydrierung gelangen schlecht. *Diacylderiv.*,  $C_{18}H_{16}O_4$ , aus Bzl.-Lsg. Platten, F.  $189^\circ$ . *Dimethyläther*,  $C_{16}H_{16}O_4$ , mit Dimethylsulfat; aus  $CH_3OH$  kleine Platten, F.  $216^\circ$ ; Red. nach WOLF-KISHNER gelang nicht, wahrscheinlich werden vor der Red. durch das Na-Äthylat die Acetogruppen abgespalten. Wurde 1,5-Diaceto-2,6-dioxynaphthalin mit alkoh. Na-Äthylat auf  $170^\circ$  erhitzt, so wurde eine Verb. erhalten (F.  $155^\circ$ ), die die Zus. u. Eigg. des *Methyläthyläthers des 2,6-Dioxynaphthalins* besitzt. — *1,5-Diäthyl-2,6-dioxynaphthalin*,  $C_{14}H_{16}O_2$ , durch Druckhydrierung des Diacetodimethyläthers in A. in Ggw. von Cu-Chromitkatalysator bei  $140^\circ$  u. anschließende Entmethylierung des Rk.-Prod. mit HBr-Bg. unter  $N_2$ ; aus Acetylentetrachlorid schwachgelbe Nadeln, F.  $262^\circ$ . *Dimethyläther*,  $C_{16}H_{20}O_2$ , aus Ä., A. feine Nadeln, F.  $186^\circ$ . — *2,6-Diallyloxynaphthalin*,  $C_{16}H_{16}O_2$ , durch Allylierung in Ggw. von Aceton u.  $K_2CO_3$ ; aus A. Platten, die Lösungsm. enthalten, F.  $112^\circ$ . — *1,5-Diallyl-2,6-dioxynaphthalin*,  $C_{16}H_{16}O_2$ , aus vorigem durch langsames Erhitzen auf  $190^\circ$  unter  $N_2$ ; aus verd. A. lange Nadeln, F.  $168^\circ$ , lösen sich in Alkali grünblau. *Diallyläther*,  $C_{22}H_{24}O_2$ , aus Aceton Platten, F.  $100^\circ$ . *Dimethyläther*,  $C_{18}H_{20}O_2$ , aus verd. A. Platten, F.  $113^\circ$ . *Dicumaronderiv.*,  $C_{16}H_{16}O_2$ , mit Essigsäure-HBr; aus Ä., A. Platten, F.  $172^\circ$ . — *1,5-Dibenzyl-2,6-dioxynaphthalin*,  $C_{22}H_{20}O_2$ , durch Kochen einer Suspension von Dioxynaphthalin u. Na in Toluol (12 Stdn.) u. anschließendes Kochen mit Benzylchlorid (12 Stdn.) oder durch Benzylung in  $Na_2CO_3$ -Lsg.; aus A. starke, lösungsmittelhaltige Nadeln, F.  $191^\circ$ ; bei der Zn-Staubdest. entstand nur Naphthalin. *Diacetat*,  $C_{28}H_{24}O_6$ , aus verd. A. kleine Platten, F.  $183^\circ$ . — *1,5-Dibenzoyl-2,6-dioxynaphthalin*,  $C_{24}H_{16}O_4$ , durch Zugeben von 2,6-Dimethoxynaphthalin in Tetrachloräthan zu einer abgekühlten Schmelze von Benzoylchlorid u.  $AlCl_3$  (17 Stdn. bei Zimmertemp.) u. Reinigung über das Diacetat; aus verd. A. glänzende, gelbe Nadeln, F.  $282^\circ$ ; alle Verss., die Verb. durch Na-Al-Chlorid in einen Kupferfarbstoff (vgl. C. 1927. II. 336. 1087) überzuführen, blieben erfolglos. *Diacetat*,  $C_{28}H_{20}O_6$ , aus A., Aceton Platten, F.  $226^\circ$ . — *1,6-Dimethoxydihydropleiaden*,  $C_{20}H_{18}O_2$ , durch Hydrierung von Dimethoxypleiaden; aus A. hellgelbe Nadeln, F.  $163^\circ$ . — *1,6-Dioxydihydropleiaden*,  $C_{18}H_{14}O_2$  (X), aus vorigem mit HBr u. Essigsäure; aus verd. Essigsäure hellgelbe Nadeln, F.  $217^\circ$ ; Verss. zur Darst. von X durch Hochdruckhydrierung von 1,6-Dioxy-12-pleiaden führten zu einem Prod., das wahrscheinlich 1-(*o*-Methylbenzyl)-2,7-dioxynaphthalin,  $C_{18}H_{16}O_2$ , ist; aus A. hellgelbe Nadeln, F.  $235$ – $236^\circ$ ; kuppelt mit diazotierter Sulfanilsäure. — *1,6-Diallyloxidihydropleiaden*,  $C_{24}H_{22}O_2$ , aus verd. A. lange, gelbe Nadeln, F.  $93^\circ$ . — Kupplungsverss. der 1,5-Diäthyl-, 1,5-Dibenzyl-, 1,5-Diallylderivv. von 2,6-Dioxynaphthalin sowie des 1,6-Dioxydihydropleiadens mit dem inneren Salz der diazotierten Sulfanilsäure sowie mit p-Nitrobenzoldiazoniumchlorid in alkal. Lsg. gelangen nicht; das gleiche gilt für die Umlagerungsverss. mit den beschriebenen Diallyläthern. (J. Amer. chem. Soc. 57. 1459–64. Aug. 1935. Cambridge, Massachusetts, Harvard Univ.)

CORTE.

Louis F. Fieser und Jonathan L. Hartwell, *Die Tautomerie zwischen Diphenylmethyl- $\beta$ -naphthochinon und Oxy- $\alpha$ -naphthofuchson*. 1,2-Dioxynaphthalin lieferte bei der Behandlung mit *Benzophenondichlorid*, an Stelle des erwarteten Diphenylmethyläthers, eine orangefarbene, alkalilösliche Verb.  $C_{23}H_{18}O_2$  (I). Für Formel I spricht, neben der Farbe u. Acidität, daß einwertige Phenole u. Naphthole durch das gleiche Reagens in Fuchson bzw. Naphthofuchson übergeführt werden. Vff. untersuchen, ob die erhaltene Verb. ganz oder hauptsächlich in der Naphthofuchsonform I oder in der tautomeren Form II vorliegt. Die Löslichkeit in Alkali, sowie die Bldg. eines Acetats u. eines Methyläthers (III) mit  $CH_2N_2$  sprechen für die Naphthofuchsonstruktur (die isomere Verb. IV besitzt diese Eigg. nicht u. kann offenbar nicht als Oxy- $\beta$ -naphthofuchson existieren). Möglicherweise liegt die Verb. in Lsg. als ein bewegliches Gleichgewichtsgemisch vor, das sowohl I als auch II enthält. Wie ein wahres Chinon wird die Verb. durch Reagenzien wie Na-Hydrosulfit reduziert, aber  $\alpha$ -Naphthofuchson (V) verhält sich ebenso. Dagegen unterscheiden sich die Chinone insofern von anderen

reduzierbaren Verb., als sie bei teilweiser Red. elektromotor. akt. Systeme bilden. Prüfung des Kondensationsprod. ergab, daß es sich in dieser Hinsicht wie ein wahres Chinon verhält, indem die Titration der Red.-Stufe mit Tetrabrom-o-benzochinon in 50%ig. A. (0,1-n. an HCl, 0,2-n. an LiCl) bei 25° eine Kurve vom gewöhnlichen Typus ergab. Mit V u. III wurden andererseits keine Anzeichen von akt. Oxydations-Red.-Systemen erhalten, woraus zu folgern ist, daß die Fuchsonstruktur diese für die Chinone so charakterist. Eig. nicht aufweist. Aus dem gefundenen Normalpotential (0,567 V) ist zu schließen, daß II zu mindestens 50% in der Gleichgewichtsmischung vorhanden ist. Demnach entspricht die Tautomerie der Diphenylmethylderiv. der  $\alpha$ - u.  $\beta$ -Naphthochinone der Regel, daß das o-chinoide Isomere mehr zu tautomerer Umlagerung neigt als das p-chinoide Isomere (vgl. FIESER, C. 1928. I. 1870). Vers. mit typ. Chinonreagenzien (Anilin, p-Toluolsulfinsäure, N<sub>3</sub>H, Na-Malonester) 1,4-Addition an das konjugierte System von V zu bewirken, schlugen fehl. Diazomethan, Phenylazid, Methylazid u. 2,3-Dimethylbutadien addierten sich nicht an die Äthylenbindung des chinoiden Kerns. Die I enthaltende Gleichgewichtsmischung ähnelt 2-Oxy-1,4-naphthochinon nur bei Rkk., die eine saure OH-Gruppe benötigen; Veresterung nach der FISCHERSchen Methode sowie Kondensation mit Aldehyden gelang nicht. Die Fuchson besitzen chinoide Struktur, aber außer der Farbe keine chinonähnlichen Eig.



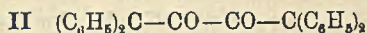
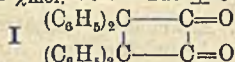
Versuche. 1,2-Dioxy-naphthalin, C<sub>10</sub>H<sub>8</sub>O<sub>2</sub>, durch Red. von  $\beta$ -Naphthochinon in h. wss. Lsg. mit SO<sub>2</sub>; kristallisiert mit 1 Mol. Krystallwasser in Nadeln, F. 56—60°; durch wiederholtes Umkrystallisieren aus Bzl. verliert die Verb. langsam das Krystallwasser u. schmilzt dann bei 101—102°. — 6-Brom-1,2-dioxy-naphthalin, C<sub>10</sub>H<sub>7</sub>O<sub>2</sub>Br, analog vorigem; aus Bzl. hellgelbe, flache Nadeln, die 1 Mol. Krystallwasser enthalten, F. 88—88,5°; Diacetat, C<sub>14</sub>H<sub>11</sub>O<sub>4</sub>Br, aus A. Prismen, F. 117—118°. — 4-Diphenylmethyl-1-naphthol, durch Red. von  $\alpha$ -Naphthofuchson mit Zn-Staub u. Essigsäure, F. 170 bis 171,5°; Acetat, C<sub>25</sub>H<sub>20</sub>O<sub>3</sub>, F. 140—141°. — 4-Diphenylmethyl-1,2-naphthochinon (2-Oxy-1,4-naphthofuchson-1), C<sub>23</sub>H<sub>16</sub>O<sub>2</sub>, durch Erwärmen von 1,2-Dioxy-naphthalin (F. 60°) mit Benzophenondichlorid; aus Eg. orange Nadeln, F. 202—202,5°. Das entsprechende 6-Bromderiv., C<sub>23</sub>H<sub>15</sub>O<sub>2</sub>Br, wurde analog aus 6-Brom-1,2-dioxy-naphthalin hergestellt; glänzende, rote Nadeln, F. 223—224°, l. in alkoh. Alkali aber nicht in 10%ig. wss. Alkali. — Deriv. des 2-Oxy-1,4-naphthofuchson-1: Acetat, C<sub>25</sub>H<sub>18</sub>O<sub>3</sub>, aus Bzl.-Lg. gelbe Prismen, F. 158—159° (Zers.); Methyläther, C<sub>24</sub>H<sub>18</sub>O<sub>2</sub>, aus Essigsäure gelbe Nadeln, F. 177—178°; Azin, C<sub>29</sub>H<sub>20</sub>N<sub>2</sub>, mit o-Phenylendiamin in Eg.; aus Eg. federartige, gelbe Nadeln, F. 263—264°. — 1,2-Dioxy-4-diphenylmethylnaphthalin, C<sub>23</sub>H<sub>18</sub>O<sub>2</sub>, aus dem Chinon (Fuchson) mit Zn-Staub u. Eg. u. anschließender Behandlung des gummiartigen Rk.-Prod. mit SO<sub>2</sub> in verd. Essigsäure, weiße Nadeln, die rasch grau wurden, F. 161—161,5°. Diacetat, C<sub>27</sub>H<sub>22</sub>O<sub>4</sub>, durch reduktive Acetylierung der Oxydationsstufe; die Verb. kristallisiert aus Eg. mit 1 Mol. Essigsäure, F. 159—161°, das beim Trocknen im Vakuum bei 140° verloren geht, F. 163—164°. Diphenylmethylenäther, C<sub>26</sub>H<sub>20</sub>O<sub>2</sub>, aus der Dioxyverb. mit Benzophenondichlorid; aus Bzl.-Lg. Nadeln, F. 174—175°. — 2-Methoxy-4-diphenylmethyl-1-naphthol, C<sub>24</sub>H<sub>20</sub>O<sub>2</sub>, durch Red. von Methoxynaphthofuchson mit Zn-Staub u. Essigsäure; aus Ä.-P.Ae. lange, weiße Nadeln, F. 136—137,5°. Acetat, C<sub>26</sub>H<sub>22</sub>O<sub>3</sub>, weiße Prismen aus Bzl.-Lg., F. 166—167°. — Oxydation von 4-Diphenylmethyl-1,2-dioxy-naphthalin mit PbO<sub>2</sub> in sd. Essigsäure lieferte kleine orangegelbe Krystalle (aus A.-Bzl., F. 175—176° unter Zers.), die ein Gemisch von VI u. I (Verhältnis 72:28) darstellen. Die beiden Verb. können entweder nach unabhängigen Mechanismen entstanden sein, oder I bildete sich durch Dehydratisierung von VI. Dihydranonaphthofuchson lieferte bei gleicher Behandlung ein gelbes Pulver (F. ca. 80°), das nicht ohne Dehydratisierung zu Naphthofuchson umkrystallisiert werden konnte. Die Verb. hatte denselben Charakter wie eine Probe des nach GOMBERG u. SULLIVAN (J. Amer. chem. Soc. 42 [1920]. 1864) hergestellten Carbinols. Vff. nehmen an, daß PbO<sub>2</sub> das Methan-C-Atom angreift, während bei den Titrationen in verd. alkoh. Lsg. mit Tetrabrom-o-chinon die Hydroxyl-H-Atome direkt eliminiert werden, daß also je nach den Vers.-Bedingungen entweder Hydroxylierung oder Dehydrierung eintritt. (J. Amer. chem. Soc. 57. 1484—86. Aug. 1935. Cambridge, Massachusetts, Harvard Univ.)

CORTE.

D. J. G. Ives und H. N. Rydon, *Der Mechanismus der Dreikohlenstofftautomerie*. Vff. untersuchten die Gleichgewichte von Vinylessig- u. Crotonsäure in verd. „schwerem Wasser“ in Ggw. von NaOH. Kontrolle mit Buttersäure. Das Verhältnis der Isotopen wurde durch sehr genaue Dichtemessungen mittels einer Flotationsmethode bestimmt. Isotopenfraktionierung war durch verlustloses Arbeiten ausgeschlossen. Austausch eines H-Atoms findet statt bei Vinylessigsäure, nicht bei Butter- u. Crotonsäure. Vff. schließen auf einen Parallelismus zwischen Isotopenaustausch u. Isomerisation. Ablehnung eines rein intramolekularen Mechanismus der Dreikohlenstofftautomerie. Weitere Unterscheidung, ob intramolekularer Mechanismus anzunehmen ist, wird eine Auswertung der Gleichgewichtskonstanten ergeben. (Nature, London 136. 476—77. 1935. London, Birkbeck u. Imperial College.) G. P. WOLF.

D. J. G. Ives und H. N. Rydon, *Isotope Austauschreaktionen organischer Verbindungen*. Teil I. *Die intermolekulare Natur der Dreikohlenstoff-Tautomerie*. Deuterium wurde bereits erfolgreich in der organ. Chemie als „Indicator“ bei mit H-Wandern verbundenen Tautomeriestudien benutzt. Vff. untersuchen die Gleichgewichtsverhältnisse von Vinylessig- u. Crotonsäure in Ggw. von NaOH in verd. „schwerem W.“ bei 100°. Zur Kontrolle wurde das Verh. von Buttersäure unter den gleichen Bedingungen untersucht. Eine analyt. Methode der Isotopenbest. durch sehr empfindliche D.D.-Messungen, die auf kleine W.-Mengen anwendbar ist u. verlustlos arbeitet, wurde entwickelt u. beschrieben. Bei Buttersäure u. Crotonsäure ist kein Platzwechsel der Isotopen feststellbar; im Falle der Vinylessigsäure wurde ein beträchtlicher Austausch eines der H-Atome mit seinem Isotopen — d. h. mit dem Lösungsm. — gefunden. — *n-Buttersäure*, Kp. 161—163°. — *Crotonsäure*, aus W. umkrystallisiert u. im Vakuum über CaCl<sub>2</sub> getrocknet, F. 70—71°. — *Vinylessigsäure*, Kp.<sub>16</sub> 74°. — *Deuteriumoxyd* (W. mit 0,4% D<sub>2</sub>O) wurde mit alkal. KMnO<sub>4</sub>-Lsg. unter Rückfluß erhitzt u. mehrmals dest. Ausführliche Beschreibung der Apparaturen, Reinigungsmethoden u. D.D.-Messungen im Original. (J. chem. Soc. London 1935. 1735—42. Dez. London, Birkbeck Coll. u. Imperial Coll.) G. P. WOLF.

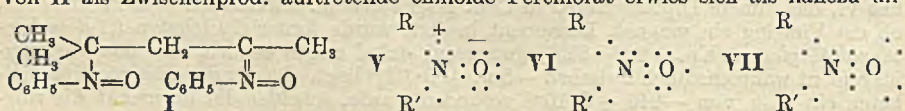
Eugen Müller, *Magnetochemische Untersuchungen organischer Stoffe*. III. *Über das tiefgefärbte dimere Ketten von W. Langenbeck*. (II. vgl. C. 1935. II. 1682.) Um zu entscheiden, ob dem tiefgefärbigen dimeren Diphenylketen die Formel I von LANGENBECK (C. 1928. I. 2821) oder die Formel II von WITTIG (C. 1928. II. 2356) zukommt, hat Vf. das dimere Diphenylketen in Chlf. magnetochem. untersucht. Um zu erfahren, ob ein Vierring ein magnet. Inkrement besitzt, wurde ferner *Cyclobutan-1,1-dicarbon-säure-diäthylester* (Kp.<sub>760</sub> 220—223°) gemessen; dabei zeigte es sich, daß das Vierringinkrement wahrscheinlich zwischen  $-5$  u.  $+5 \cdot 10^{-6}$  liegt. Da für das dimere Diphenylketen ein  $\chi_{\text{mol}}$ . von  $-246 \pm 5 \cdot 10^{-6}$  gefunden wurde, scheidet die Formel II als ring-



offenes Biradikal sicher aus, so daß nur Formel I ersthaft, in Betracht kommt, doch sprechen auch gegen diese Formel einige Bedenken. Möglicherweise ist im dimeren Diphenylketen außer dem Bzl.-Kern noch ein kondensiertes Ringsystem vorhanden, wofür sprechen würde, daß die Oxydationsverss. von LANGENBECK nie mehr als 57% der Theorie an Benzophenon ergeben haben. (Ber. dtsh. chem. Ges. 68. 1883 bis 1885. 1935. Danzig, Techn. Hochsch.) CORTE.

Eugen Müller, Ilse Müller-Rodloff und Wilhelm Bunge, *Magnetochemische Untersuchungen organischer Stoffe*. IV. *Zur Kenntnis des magnetischen Verhaltens freier Radikale*. (III. vgl. vorst. Ref.) Zur Kenntnis des magnet. Verh. freier Radikale ist es erforderlich, zu wissen, ob bei diesen Verb. ein  $\Sigma$ -Zustand vorliegt oder nicht, worüber sich theoret. nichts aussagen läßt, da die Bandenspektren der freien Radikale nicht bekannt sind. Dagegen ist eine Prüfung auf magnet. Wege durchführbar, indem freie Radikale untersucht werden, von denen auf anderem Wege schon bekannt ist, daß sie unter den Vers.-Bedingungen völlig monomer sind, u. an ihnen die Abhängigkeit der paramagnet. Suszeptibilität  $\chi_p$  von der Temp. bestimmt wird. Ist der gefundene  $\Delta$ -Wert (aus der WEISSschen Gleichung  $\chi_p [T - \Delta] = C$ ) 0 oder sehr klein gegen  $T$  u. wird die effektive Magnetonenzahl  $\mu_{\text{eff.}} = \sqrt{3} = 1,73$ , so befinden sich die freien Radikale in dem theoret. leicht erfassbaren  $\Sigma$ -Zustand. Dies gilt jedoch nur für den gasförmigen Zustand u. für verd. Lsgg., während die Gültigkeit für den festen Zustand nicht sicher ist. Ist bei festen Stoffen  $\Delta = 0$  u.  $\mu_{\text{eff.}} = 1,73$ , so kann auch hier auf das

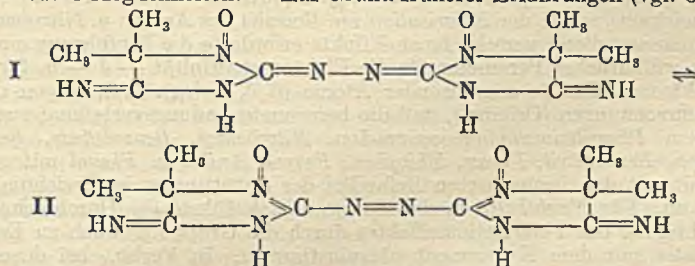
Vorhandensein eines  $\Sigma$ -Zustandes geschlossen werden; ist aber der gefundene  $\Delta$ -Wert groß gegen  $T$  u. weicht  $\mu_{\text{eff}}$  sehr stark von dem theoret. Wert  $\sqrt{3}$  ab, so werden die Aussagen über das Vorhandensein eines Bahnmoments unsicher, denn in diesem Fall müssen alle Abweichungen in Betracht gezogen werden, die im festen Zustand möglich sind (bei Radikalen besonders die Änderung der Elektronenzustände durch die Krystallfelder, sowie ein möglicherweise vorhandenes temperaturabhängiges Gleichgewicht Dimer  $\rightleftharpoons$  2 Monomere). Demnach können sichere Angaben aus Messungen von an festen Stoffen bestimmten Werten nur dann gemacht werden, wenn die für einen  $\Sigma$ -Zustand berechneten Werte gefunden werden. Um eine sichere Entscheidung über die Größe des  $\Delta$ -Wertes zu erhalten, wurden magnet. Messungen an I (KENYON u. BANFIELD, J. chem. Soc. London 1926. 1612), Di-*p*-anisylstickstoffoxyd (II; MEYER, Ber. dtsh. chem. Ges. 54 [1921]. 327),  $\alpha, \alpha$ -Diphenyl- $\beta$ -trinitrophenylhydracyl (III; GOLDSCHMIDT, Ber. dtsh. chem. Ges. 55 [1922]. 628) u. Tribiphenylmethyl (IV) bei 90, 195 u. 291° bzw. 293° K durchgeführt. Aus den Messungen an I u. II in festem Zustand ergibt sich, da CURIE-Gesetz u. Magnetonenzahl den theoret. Forderungen entsprechen, daß diese Verbb. im  $\Sigma$ -Zustand vorliegen u. selbst bei der Temp. der fl. Luft völlig monomer sind. III entspricht in benzol. Lsg. der Theorie innerhalb der Meßgenauigkeit; auch in festem Zustand befolgt es das CURIE-Gesetz recht gut ( $\Delta$  beträgt nur  $-10^\circ$ ). Die bei 293 u. 195° gefundenen  $\mu_{\text{eff}}$ -Werte (1,74 u. 1,71) sind prakt. ident. mit dem theoret. Wert u. die bei 90° K gefundene Abweichung ( $\mu_{\text{eff}} = 1,65$ ) ist zu klein, als daß ihr irgendein besonderes Gewicht zukommen dürfte. Daraus ist mit recht großer Sicherheit zu schließen, daß auch III in einem  $\Sigma$ -Zustand vorliegt u. auch in festem Zustande selbst bei tiefen Temp., in ganz überwiegend monomerer Form vorhanden ist. Bzgl. der Formulierung der Verbb. mit „4-wertigem“ N weisen Vf. auf die Möglichkeit hin, daß hier nicht N-(V), sondern O-Radikale (VI), oder auch Übergänge zwischen beiden Formen vorliegen. Diesen Formulierungen ist gegenüber der Formulierung mit einem N-Elektronenonett (VII) der Vorzug zu geben. Die magnetochem. Unters. von IV ergab bei Zimmertemp. im festen Zustand u. in Bzl.  $\chi_m$ - u.  $\mu_{\text{eff}}$ -Werte, die gut mit dem theoret. Wert für vollständige Dissoziation u. einem  $\Sigma$ -Zustand übereinstimmen. Das CURIE-Gesetz ist nicht ganz erfüllt ( $\Delta = -18 \pm 10^\circ$ ), doch spricht die Kleinheit des  $\Delta$ -Wertes gegen das Vorhandensein eines Bahnmoments; vielleicht ist bei tiefen Temp. eine geringe Assoziation vorhanden. — Das bei der Darst. von II als Zwischenprod. auftretende chinoide Perchlorat erwies sich als nahezu un-



magnet., d. h. also, der Stoff gibt eine paramagnet. Abweichung (schätzungsweise  $+120^\circ$ ); da ferro- oder paramagnet. Verunreinigungen kaum für diese Abweichung verantwortlich gemacht werden können, ist dieser paramagnet. Effekt zur Zeit noch nicht zu erklären. — Bei der Darst. von III aus dem entsprechenden Hydrazinderiv. mit  $\text{PbO}_2$  wurde stets ein tiefdunkelvioletter Stoff erhalten (F. variiert zwischen 139 u.  $143^\circ$ ), der zu niedrige C-Werte lieferte, woran auch wiederholtes Umlösen aus Chlf.-Ä. nichts änderte. Wurde dieser Stoff aber aus Bzl. umkrystallisiert, so wurde die Bzl.-Additionsverb. von III erhalten,  $\text{C}_{18}\text{H}_{12}\text{O}_6\text{N}_6 \cdot \text{C}_6\text{H}_6$ , zentimeterlange, goldglänzende, schwarzviolette Prismen, F.  $148-149^\circ$  (Zers.). Das Krystallbenzol läßt sich durch Erwärmen im Hochvakuum auf  $50^\circ$  entfernen u. nach 6 Tagen wurde der auf III stimmende Analysenwert erreicht (F.  $137^\circ$ ). Bei dem Stoff mit zu niedrigem C-Wert kann es sich vielleicht um eine lockere Additionsverb. mit  $\text{H}_2\text{O}_2 + \text{H}_2\text{O}$  oder etwas ähnliches handeln; für die magnet. Messung wurden die Bzl.-Additionsverb. von III u. das daraus hergestellte reine Radikal verwendet. — Aus den magnet. Messungen an IV folgern Vf., daß bei der Herst. von IV in einigen Fällen nicht IV selbst, sondern eine Bzl.-Additionsverb. von IV entsteht. Wird diese Annahme gemacht, so führen die erhaltenen Ergebnisse zu den obigen Folgerungen. Für diese Annahme spricht daß die erhaltenen Präparate beim Erwärmen auf  $\sim 155-160^\circ$  einen Gewichtsverlust erlitten, der ungefähr dem für 1 Mol. Krystallbenzol zu erwartenden entsprach, doch zeigte die zurückbleibende Verb. nicht den für das reine Radikal zu erwartenden Suszeptibilitätswert; es scheint, als ob mit der Abgabe des bei  $160^\circ$  flüchtigen Bestandteils auch eine geringe Zers. des Radikals selbst eintritt. (Liebigs Ann. Chem. 520. 235—55. 1935. Danzig, Techn. Hochsch.)



**Eugen Müller und Ilse Müller-Rodloff**, *Magnetochemische Untersuchungen organischer Stoffe*. V. Mitt. *Das magnetische Verhalten von Porphyrin und Porphyrindin*. (IV. vgl. vorst. Ref.) Auf Grund der beim Porphyrindin zwischen 273 u. 343° gefundenen Abweichung vom CURIE-Gesetz (vgl. R. KUHN, C. 1935. I. 1204) berichtet Vff. über magnetochem. Messungen bei tiefen Temp. — Die am Porphyrin angestellten Unters. ergaben für 294° ein  $\chi_p$  von +1285. Der  $\Delta$ -Wert ist  $-6 \pm 5^\circ$ , der Magnetonenwert  $\mu_B^* = 1,76$ . Das Porphyrin zeigt ein ganz n. Verh.; es befindet sich in einem  $\Sigma$ -Zustand. — *Porphyrindin*: Die  $\chi_p$ -Werte bei 348 u. 291° sind in Übereinstimmung mit den von KUHN u. Mitarbeitern.  $\Delta$ -Wert =  $-100^\circ$ . Die Messungen bei tiefen Temp. zeigen die Ungültigkeit auch des WEISZSchen Gesetzes. Die aus  $\mu_{eff} = 2,84 \cdot \sqrt{\chi_p \cdot T}$  berechneten Magnetonenzahlen nehmen im Gegensatz zu früheren Befunden an org.-NO-Deriv. stark ab (statt 1,73 bei 195° 1,47; bei 90° 1,05). Die Annahme einer Biradikalform für das Porphyrindin gilt demnach nicht mehr bei tiefen Temp., vielmehr ist ein Gleichgewicht zwischen einem diamagnet. u. einem paramagnet. Zustand vorhanden. Für die Deutung der Ursachen dieses Gleichgewichts diskutieren Vff. 3 Möglichkeiten. — Auf Grund früherer Erfahrungen (vgl. C. 1935. II.



1681) dürfte das Porphyrindin bei tiefen Temp. in einer diamagnet. Form (II) vorhanden sein, die sich nur durch Elektronenverschiebung aus der PILOTYSchen Form (I) herleitet. Die Änderung der Gesamtenergie beim Übergang aus dem angeregten paramagnet. Biradikalzustand in den diamagnet. Grundzustand wird aus den bei verschiedenen Temp. bestimmten  $\chi_p$ -Werten zu etwa  $\frac{1}{2}$  Cal geschätzt (Tab. u. Kurven vgl. Original). (Liebigs Ann. Chem. 521. 81—89. 31/10. 1935. Danzig-Langfuhr, T. H., Organ.-chem. Inst.)

BUNGE.

**Eugen Müller und Ilse Müller-Rodloff**, *Magnetochemische Untersuchungen organischer Stoffe*. VI. Mitt. *Über eine neue Methode zur Bestimmung von Dissoziationsgraden hexaaryls substituierter Äthane*. (V. vgl. vorst. Ref.) Vff. berichten über eine neue Methode zur Messung von Dissoziationswärmen hexaaryls substituierter Äthane. Wie früher gezeigt wurde (vgl. vorvorst. Ref.) kann der Paramagnetismus eines völlig freien Radikals bei bestimmten Temp. exakt berechnet werden. Der Dissoziationsgrad ergibt sich dann aus dem Verhältnis des gefundenen zum berechneten Paramagnetismus. Die Methode ist wie die von ZIEGLER (vgl. C. 1929. II. 2183) unabhängig von der Wahl bestimmter Lösungsm. u. Temp., verlangt aber wegen der Anwendung der Mischungsregel zur Berechnung von  $\chi_p$  eine große Meßgenauigkeit. Zur Prüfung der Anwendbarkeit u. Grenzen der neuen Methode wurde die Dissoziationswärme des Hexaphenyläthans erneut untersucht. Es gelingt, das  $\chi$  der Lsg. bis auf einige Promille zu bestimmen. Das OSTWALDSche Verdünnungsgesetz gilt auch bei relativ hohen Konz. Aus den bei verschiedenen Temp. (295 u. 348° absol.) gemessenen Dissoziationsgraden berechnet sich die Dissoziationswärme des Hexaphenyläthans in Benzollsg. zu  $D = -11,6 \pm 1,7$  Cal. Die magnet. Methode ist daher ebenso wie die opt. zur Best. von Dissoziationswärmen der Äthane vom Typus des Hexaphenyläthans u. besonders von Stoffen größerer Dissoziationsgrade geeignet (2 Tabellen im Original). (Liebigs Ann. Chem. 521. 89—94. 31/10. 1935. Danzig-Langfuhr, T. H., Organ.-chem. Inst.)

BUNGE.

**C. N. Hinshelwood**, *Quantenmechanik und Reaktionskinetik der organischen Chemie*. Vf. bespricht den Einfluß der Wellenmechanik auf die chem. Kinetik. Es wird untersucht, wie weit die allgemeinen Folgerungen aus der Gleichung für die Reaktionsgeschwindigkeitskonstante  $k = P \cdot Z \cdot e^{-E/RT}$  ( $Z$  = Stoßzahl,  $P$  = Wahrscheinlichkeitsfaktor,  $E$  = Aktivierungsenergie) mit den experimentellen Tatsachen in Übereinstimmung stehen u. die Frage diskutiert, ob es bei einer Reihe von Rkk. die Änderung

von *P* oder von *E* ist, welche die Rk.-Geschwindigkeit im wesentlichen bestimmt. Besonders eingehend wird in diesem Zusammenhang die Veresterung besprochen u. auch auf die Beziehung zwischen *P* u. *E* hingewiesen. Vf. kommt zu dem Schluß, daß die klass. Theorie der chem. Kinetik durch die Wellenmechanik im wesentlichen nicht verändert, sondern nur erweitert wird. (Bull. Soc. chim. France [5] 2. 1786—98. Nov. 1935.) GEHLEN.

**G. W. Wheland** und **Linus Pauling**, *Eine quantenmechanische Betrachtung der Orientierung von Substituenten in aromatischen Molekülen*. Unter Verwendung der Methode der Molekularbahnen zur quantenmechan. Betrachtung der Molekularstruktur u. einer Hilfsannahme wird das Problem der Orientierung bei einfacheren aromatis. Verb. einer quantitativen Behandlung näher gebracht. Vff. nehmen an, daß sich die Substitutionsgeschwindigkeit eines an C gebundenen H-Atoms vergrößert mit zunehmender negativer Ladung eben dieses C-Atoms bei Annäherung der Gruppe R' („Polarisation“ des Mol. durch diese Gruppe). Erörterung der verschiedenen Effekte eines Substituenten R, durch welche dieser die Ladungsverteilung z. B. eines Mol. C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>R beeinflusst: 1. induktiver Effekt, 2. Resonanzeffekt (auch als tautomerer oder elektromerer Effekt bezeichnet), sowie der Polarisation am Beispiel des Anilins u. Nitrobenzols. Die Zusammenfassung dieser verschiedenen Effekte erforderte die Einführung einer Anzahl nicht ganz willkürlicher Parameter für die Elektronenaffinität —  $\delta$  — u. für die induzierte Elektronenaffinität angrenzender Atome ( $\delta_2/\delta_1 = 1/10$ ). Vff. zeigen durch ihre Einzeldurchrechnungen (Original), daß die berechnete Ladungsverteilung von Pyridin, Toluol, dem Phenyltrimethylammonium-Ion, Nitrobenzol, Benzoesäure, Benzaldehyd, Acetophenon, Benzonitril, Furan, Thiophen, Pyrrol, Anilin u. Phenol mit genügender Genauigkeit mit den beobachteten Befunden der Substitution in Beziehung gebracht werden kann. Für Naphthalin u. die Halogenbenzole führte die Durchrechnung unter Berücksichtigung des Polarisierungseffektes durch die Gruppe R' auch zu Ergebnissen, die qualitativ mit dem Experiment übereinstimmen. In Verb., bei denen nur ein Effekt überwiegt (wie im Pyridin) u. Nitrobenzol (wo alle Effekte in der gleichen Richtung wirken), führen die Berechnungen zu ganz unzweideutigen Schlüssen, die nur zum kleinen Teil mit den einzelnen gewählten Parameterwerten variieren. Die durch die näherungsweise quantitativen Betrachtungen erzielten Ergebnisse sind eine starke Stütze für die zugrunde gelegten Vorstellungen sowie für die Natur der berücksichtigten Effekte. (J. Amer. chem. Soc. 57. 2086—95. Nov. 1935. Pasadena, Calif., Inst. of Techn.) G. P. WOLF.

**R. W. Fessenden** und **Bryan C. Redmon**, *Studie der Kinetik der Reaktion Permanganat-Oxalat*. I. Der Einfluß verschiedener Salze auf die Reaktionsgeschwindigkeit. Vff. nehmen die Bldg. von Mn<sup>III</sup> u. Mn<sup>IV</sup>-Ionen bei der Permanganatred. als Folge schneller bimol. Rkk. an. Im Gegensatz zu LANNER (C. 1932. II. 3513) wird das komplexe Mn-Oxalat als Mn(C<sub>2</sub>O<sub>4</sub>)<sup>2-</sup> formuliert. Unter der Annahme von sieben Zwischenrkk. zur Erklärung des Ablaufs der Rk.

$x \text{MnO}_4^- + y \text{Mn}^{2+} + 8x \text{H}^+ \rightarrow z \text{Mn}^{3+} + [(x+y) - z] \text{Mn}^{4+} + 4x \text{H}_2\text{O}$   
wird der Einfluß verschiedener Salze diskutiert. Negative Effekte durch zugeführtes K<sub>2</sub>, Na<sub>2</sub>- oder MgSO<sub>4</sub>. Die Sulfate von Cd, Zn u. Al zeigten einen positiven Salzeffekt. Erklärung dieser scheinbar widersprechenden Ergebnisse durch das chem. Verh. der zugefügten Kationen, da solche mit positivem Effekt Oxalatkomplexe bilden u. dadurch eine Abnahme der Konz. an Oxalationen bewirken. Die Geschwindigkeit während der Induktionsperiode ist der Oxalationenkonz. direkt proportional. (J. Amer. chem. Soc. 57. 2246—49. Nov. 1935. Amherst, Mass., Goessmann Chem. Labor.) G. P. WOLF.

**S. C. J. Olivier**, *Kinetik der Synthese von Ketonen nach Friedel und Crafts*. Die von Ulich u. Heyne (C. 1935. II. 2652) mitgeteilten Resultate sind vom Vf. schon vor Jahren gefunden worden (Recueil Trav. chim. Pays-Bas 37 [1918]. 205). Die bei den Verss. von Ulich u. Heyne aufgetretenen Schwankungen der Geschwindigkeitskonstanten sind wahrscheinlich auf Konz.-Änderungen zurückzuführen; Vf. hat i. c. festgestellt, daß die Verb. C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>·COCl + AlCl<sub>3</sub> in konz. Lsgg. assoziierte Moleküle von bedeutend erhöhter Rk.-Fähigkeit bildet. Es ist auch möglich, daß andere Faktoren für die Schwankungen verantwortlich sind. (Recueil Trav. chim. Pays-Bas 54 ([4] 16). 943—44. 1935. Wageningen.) OSTERTAG.

**C. K. Ingold** und **H. N. Rydon**, *Gültigkeit der Theorie des Mechanismus abnormer Michaeladditionen von Holden und Lapworth*. MICHAEL u. ROSS (C. 1931. I. 71) nahmen an, daß Na-Alkylmalonester während der Addition an ungesätt. Ester in Ggw.



Rk.-Prod. wurde Methyläthylketon isoliert (als Semicarbazon), das durch Oxydation von sek.-Butylsalpetersäureester entstanden sein kann. Verss., den Ester aus dem entsprechenden Alkohol darzustellen, schlugen fehl, da die Oxydation zu schnell verlief. Wurde *Trimethyläthyl*en bei  $-20^{\circ}$  zu einem Überschuß „absol.  $\text{HNO}_3$ “ (100,4%ig., aus 98,6%ig.  $\text{HNO}_3$  u.  $\text{N}_2\text{O}_5$ ) in  $\text{CCl}_4$  gegeben, so wurde im Gegensatz zu den Ergebnissen von WIELAND u. RAHN (Ber. dtsh. chem. Ges. 54 [1921]. 1770) tert.-Amylsalpetersäureester als Hauptprod. erhalten neben einer geringen Menge höherer Materials. Bei Verwendung von 98,6%ig. Säure u. Lsgg. von Isoamylen in  $\text{CCl}_4$  oder Chlf. entstand bei  $-20^{\circ}$  der tert. Ester ausschließlich. Der tert. Ester ist lichtempfindlich u. zers. sich innerhalb 3–4 Tagen vollständig zu höchst. Prodd. Frisch bereiteter Ester gab mit Dimethylanilin Dimethylanilinnitrat u. Isoamylen u. mit alkoh. Na-Methylat nahezu die theoret. Menge  $\text{NaNO}_3$ . Durch k., wss. Alkali wurde der Ester innerhalb 24 Stdn. nicht vollständig hydrolysiert; Erwärmen der Mischung führte zu Isoamylen u. Isoamylalkohol. *Isobutyl*en in  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  lieferte bei  $-20^{\circ}$  mit 98,6%ig.  $\text{HNO}_3$  tert.-Butylsalpetersäureester. Bei den Umsetzungen von Isobutylen u. Isoamylen mit  $\text{HNO}_3$  in äquivalenten Mengen blieben nur 10% der Säure unumgesetzt; die relativ niedrigen Ausbeuten an tert. Estern sind auf die Schwierigkeit der Abtrennung der Ester zurückzuführen. *Tert.-Butylalkohol* u. *tert.-Amylalkohol* wurden durch 2 Äquivalente 98,6%ig.  $\text{HNO}_3$  bei  $-20$  bis  $-17^{\circ}$  innerhalb weniger Minuten nahezu vollständig verestert; Oxydation wurde nicht beobachtet; die Ester waren mit den aus den Isoalkylenen erhaltenen ident.  $\alpha,\alpha$ -Diphenyläthylen reagierte in  $\text{CCl}_4$  oder Chlf. bei  $0^{\circ}$  mit  $\text{HNO}_3$  nicht unter Bldg. einer Nitroverb., sondern ging teilweise in ein Polymeres über, das auch aus *Diphenylmethylcarbinol* in Chlf.-Lsg. mit 2 Äquivalenten  $\text{HNO}_3$  erhalten wurde. In Eg.-Lsg. reagierte das Polymere nicht mit  $\text{HNO}_3$  bei gewöhnlicher Temp., während beim Erwärmen nitrose Gase entwickelt wurden u.  $\alpha,\alpha$ -Diphenyl- $\beta$ -nitroäthylalkohol isoliert werden konnte. Durch Behandlung von *Phenanthren* in Chlf.-Lsg. bei  $-20^{\circ}$  mit 98,6%ig.  $\text{HNO}_3$  wurde in 25%ig. Ausbeute eine Verb. erhalten, die die Elemente der  $\text{HNO}_3$  mehr enthielt als der ursprüngliche KW-stoff. Die Konst. dieses Prod. konnte aus Mangel an Material nicht definitiv bewiesen werden. Mit Na-Methylat gab das Prod. nur eine geringe Menge  $\text{NaNO}_3$ . Das Hauptprod. der Rk. scheint eine Mischung von Nitrophenanthrenen zu sein, die nicht getrennt werden konnten. *Cyclohexen* reagierte bei  $-20^{\circ}$  in Chlf.-Lsg. nur langsam mit  $\text{HNO}_3$ ; nach 3 Stdn. waren 65% der Säure unumgesetzt. Bei  $0^{\circ}$  waren nach 1 Stde. 56% der Säure unumgesetzt. Nur ca. die Hälfte der Rk.-Prod. destillierte unter vermindertem Druck, der Rest bestand aus sehr höchst. Prodd. u. zers. sich beim Erhitzen. Das destillierte Öl gab mit Na-Methylat ein gummiartiges Na-Deriv. Auf Grund der erhaltenen Ergebnisse kommen Vff. zu nachstehenden Folgerungen: Die von HAITINGER (Liebigs Ann. Chem. 193 [1878]. 366; Mh. Chem. 2 [1881]. 286) sowie von WIELAND u. SAKELLARIOS (Ber. dtsh. chem. Ges. 53 [1920]. 201) u. WIELAND u. RAHN (l. c.) erhaltenen Nitroalkylene u. Nitrohydrinsalpetersäureester sind nicht direkte Nitrierungsprodd., sondern sind auf die Vereinigung der Äthylenderivv. mit nitrosen Gasen, die bei der Desoxydation der  $\text{HNO}_3$  entstehen, zurückzuführen. Die Bldg. des Salpetersäureesters des Äthylennitrohydrins bei den Verss. von WIELAND (l. c.) mit einer Mischung von rauchender  $\text{H}_2\text{SO}_4$  u.  $\text{HNO}_3$  ist nicht auf Addition von HO u.  $\text{NO}_2$  an Äthylene u. anschließende Einw. der  $\text{HNO}_3$  zurückzuführen. Die Säuremischung muß das gemischte Anhydrid  $\text{HOSO}_2\text{ONO}_2$  enthalten, das sich an Äthylene leicht unter Bldg. von  $\text{CH}_2(\text{OSO}_2\text{H})\text{CH}_2\text{NO}_2$  addieren sollte; in dieser Verb. sollte die  $\text{SO}_3\text{H}$ -Gruppe durch das stärker negative  $\text{NO}_2$ -Radikal unter Bldg. von Pyroschwefelsäure u. des Nitrosalpetersäureesters verdrängt werden. Die Folgerung von WIELAND, daß sich  $\text{HNO}_3$  direkt als  $\text{HO} + \text{NO}_2$  an Äthylengruppen addiert, basiert auf Sekundärkk. u. ist unhaltbar. Die Anwendung dieser Annahme auf die Nitrierung von Bzl. steht in direktem Widerspruch zu den Eigg. dieses KW-stoffes u. zu denen der  $\text{HNO}_3$ ; u. da sich Äthylene nicht in dieser Weise mit  $\text{HNO}_3$  verbinden, besitzt die angenommene Analogie keine experimentelle Grundlage. Die Annahme von WIELAND, daß auch  $\text{H}_2\text{SO}_4$  bei Additionen an Äthylene als  $\text{HO} + \text{SO}_2\text{OH}$  reagiert, steht in direktem Gegensatz zu allen in dieser Hinsicht erhaltenen experimentellen Ergebnissen (vgl. z. B. PLANT u. SIDGWICK, J. Soc. chem. Ind., Chem. & Ind. 40 [1921]. 14T), die zeigen, daß sich die Säure (bis zu 100%) wie ein Elektrolyt unter Bldg. der sauren Schwefelsäureester addiert. Der scheinbar anomale Verlauf der Addition von  $\text{HOCl}$  an organ.  $\Delta$ -Verbb. ist nach vorläufigen Verss. wahrscheinlich darauf zurückzuführen, daß zunächst Oxydation der  $\Delta$ -C-Atome stattfindet unter Bldg. der ent-

sprechenden Oxydoverbb., die sich sofort mit der freierwerdenden HCl zu den entsprechenden Chlorhydrinen verbinden. Alle Säuren, die fähig sind, sich chem. mit einer 2-atomigen  $\Delta$ -Gruppe zu verbinden, reagieren bei Additionen als Elektrolyte. Die arom. Nitrierung verläuft nach Vff. in der 1. Phase über eine Aldolisierung. Ein reaktionsfähiges Kern-H-Atom der Verb. vereinigt sich mit einem  $\Delta$ -O-Atom der HNO<sub>3</sub> u. die restliche arom. Gruppe mit dem N, worauf aus dem Additionsprod. W. abgespalten wird. Der Aldolisierungsprozeß schließt alle ungesätt. Gruppen mit 2 Atomen ein, die ein hinreichendes chem. Potential besitzen, um eine zweiseitige Addition eines zweiatomigen Reagensmoleküls zu induzieren. Die Annahme von MEYER (Liebig's Ann. Chem. 398 [1913]. 66), daß sich HNO<sub>3</sub> u. Phenyl-diazoniumhydroxyd an „akt.“  $\Delta$ -Gruppen des Phenols als HO + NO u. C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>N<sub>2</sub> + OH addieren, ist sowohl theoret., als auch experimentell unbegründet. Diese Rkk. finden durch Vereinigung der labilen o- u. p-H-Atome des Phenols u. des restlichen Oxyarylradikals mit den äußerst energiereichen u. additionsfähigen Atomen der Nitroso- u. Diazoniumstickstoffgruppe statt, woran sich eine Spaltung zu substituierten arom. Prodd. anschließt. Bzgl. weiterer Einzelheiten muß auf das Original verwiesen werden. (J. Amer. chem. Soc. 57. 1268—76. 1935. Cambridge, Massachusetts, Harvard Univ.)

CORTE.

James F. Norris, E. V. Fasce und Cyril J. Staud, *Die Reaktionsfähigkeit von Atomen und Gruppen in organischen Verbindungen*. XVI. Die relativen Einflüsse von Substituenten auf die Geschwindigkeiten, mit denen gewisse Acyl- und Alkylchloride mit Äthylalkohol reagieren. (XV. vgl. C. 1936. I. 741.) Es wurden die relativen Geschwindigkeitskonstanten der Rk. zwischen A. u. Benzoylchlorid, o-, m-, p-Toluylsäurechlorid, o-, m-, p-Methoxybenzoylchlorid, o-, m-, p-Chlorbenzoylchlorid, o-, m-, p-Brombenzoylchlorid, o-, m-, p-Jodbenzoylchlorid sowie o-, m-, p-Nitrobenzoylchlorid bei 0° mit Hilfe von Leitfähigkeitsmessungen bestimmt. Die Einflüsse, die die verschiedenen Substituenten auf die Rk.-Geschwindigkeit ausüben, sind größer als bei den entsprechenden Rkk. mit Isopropylalkohol bei 25° (vgl. NORRIS u. GREGORY, C. 1928. II. 557), doch liegen in beiden Reihen die Einflüsse der Substituenten in derselben Richtung. Vergleich der erhaltenen Werte mit denen für die entsprechende Rk. mit W. (in Aceton) bei 0° (vgl. BERGER u. OLIVIER, C. 1927. II. 1818) zeigt, daß Benzoylchlorid 6-mal schneller mit W. reagiert als mit A.; mit Ausnahme von Methyl ist der Einfluß der Einführung von Substituenten größer bei der A.-Rk. u. der relative Einfluß der Stellung eines gegebenen Substituenten ist mit Ausnahme von Methyl in beiden Reihen der gleiche. Vergleich der erhaltenen Ergebnisse mit denen der Rk. zwischen den entsprechenden Benzylchloriden u. W. (in Aceton) bei 60° (vgl. OLIVIER, C. 1930. II. 3543) zeigt, daß, während die Rk.-Fähigkeit der Acylchloride durch Einführung von Halogen oder NO<sub>2</sub> gesteigert wird, die des Alkylchlorids zurückgeht. CH<sub>3</sub> in m- u. p-Stellung vermindert die Rk.-Fähigkeit in den Acylchloriden u. vergrößert die Rk.-Fähigkeit in den Alkylchloriden. CH<sub>3</sub> in o-Stellung vergrößert in beiden Reihen die Rk.-Fähigkeit u. stellt die einzige Ausnahme dar, bei der Ersatz zweier H-Atome in der Benzylverb. durch ein O-Atom nicht eine Umkehrung des Effektes hervorruft. Vergleich der erhaltenen Daten mit denen der entsprechenden Rkk. zwischen Diphenylchlormethan (XC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>-C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>CHCl) u. A. (vgl. NORRIS u. MORTON, C. 1928. II. 555; NORRIS u. BANTA, C. 1928. II. 555; NORRIS u. BLAKE, C. 1928. II. 556) zeigt, daß Cl in o-Stellung die Rk.-Geschwindigkeit des Acylchlorids 3,5-mal vergrößert, aber die des Alkylchlorids auf 0,01 erniedrigt. CH<sub>3</sub> in p-Stellung vermindert die Geschwindigkeit des Acylchlorids auf 0,78 u. erhöht die des Alkylchlorids auf 16,2; bei den Methoxyderiv. sind diese Unterschiede noch stärker u. in beiden Reihen ist der Einfluß von Substituenten auf die Rk.-Fähigkeit entgegengesetzt mit Ausnahme von o-CH<sub>3</sub>. Bezügl. des Einflusses von Substituenten auf die Rk. zwischen Benzoylchlorid u. A. ergibt sich, daß o-Methoxyl innerhalb der untersuchten Reihe die stärkste Zunahme der Rk.-Fähigkeit bewirkt, während m- u. p-Methoxyl die Rk.-Fähigkeit etwas herabsetzen. Der Einfluß von Methyl ist dem von Methoxyl ähnlich. NO<sub>2</sub> bewirkt in m- u. p-Stellung eine starke Zunahme der Rk.-Fähigkeit, in o-Stellung jedoch nur eine geringe. Die Halogene nehmen zwischen Methoxyl u. NO<sub>2</sub> eine Mittelstellung ein, bei denen die m-Stellung den größten Einfluß ausübt, doch besteht zwischen den einzelnen Stellungen kein großer Unterschied; der aktivierende Einfluß nimmt in der Reihenfolge Cl, Br, J ab. Für die aktivierenden Einflüsse der verschiedenen Substituenten in den einzelnen Stellungen ergibt sich folgende Reihenfolge (in Klammern die relativen Geschwindigkeitskonstanten): o-Verb. NO<sub>2</sub> (2,2), J (2,9), Br (3,4), Cl (3,5), CH<sub>3</sub> (3,7), CH<sub>3</sub>O (29);

*m*-Verb. CH<sub>3</sub> (0,85), CH<sub>3</sub>O (1,1), J (4,1), Br (4,6), Cl (5,6), NO<sub>2</sub> (20,5); *p*-Verb. CH<sub>3</sub> (0,78), CH<sub>3</sub>O (0,81), Cl (1,9), J (1,9), Br (2,1), NO<sub>2</sub> (21,6). — Aus den bisher vorliegenden Verss. ergibt sich somit, daß die relativen Werte des aktivierenden Einflusses von Substituenten abhängig sind von der Natur der Verb., in die die Substituenten eingeführt werden, von der Natur der Substanz, mit der die Verb. reagiert, von der Natur des Substituenten u. von seiner Stellung. Bezügl. weiterer Einzelheiten muß auf das Original verwiesen werden. (J. Amer. chem. Soc. 57. 1415—20. 1935. Cambridge, Massachusetts Inst. of Technology.)

CORTE.

**James F. Norris und Harland H. Young jr.**, *Die Reaktionsfähigkeit von Atomen und Gruppen in organischen Verbindungen. XVII. Der Einfluß der Änderung des Reagens und der Temperatur auf die relative Reaktionsfähigkeit gewisser Substitutionsprodukte des Benzoylchlorids.* (XVI. vgl. vorst. Ref.) Es wurden die relativen Geschwindigkeitskonstanten der Rk. zwischen CH<sub>3</sub>OH u. Benzoylchlorid, *o*-, *m*-, *p*-Toluylsäurechlorid, *o*-, *m*-, *p*-Chlorbenzoylchlorid, *o*-, *m*-, *p*-Brombenzoylchlorid, *o*-, *m*-, *p*-Nitrobenzoylchlorid sowie *p*-Phenylbenzoylchlorid bei 0° mit Hilfe von Leitfähigkeitsmessungen bestimmt u. die erhaltenen Werte mit denen der entsprechenden A.-Rk. (vgl. vorst. Ref.) verglichen. Der Einfluß der einzelnen Substituenten in den verschiedenen Stellungen auf die relativen Geschwindigkeiten für die CH<sub>3</sub>OH-Rk. (A.-Rk.) ergibt sich aus folgenden Reihen: *o*-Verb., CH<sub>3</sub> = 13,7 (1,61), Cl = 7,41 (1,60), Br = 7,33 (1,49), NO<sub>2</sub> = 4,72 (0,95); *m*-Verb., CH<sub>3</sub> = 2,95 (0,37), Cl = 8,88 (2,46), Br = 9,25 (2,02), NO<sub>2</sub> = 32,8 (9,0); *p*-Verb., CH<sub>3</sub> = 1,78 (0,34), Cl = 4,31 (0,84), Br = 4,81 (0,94), NO<sub>2</sub> = 41,3 (9,5), C<sub>6</sub>H<sub>5</sub> = 1,98. Aus diesen Werten ergibt sich, daß beide Alkohole ähnliche Ergebnisse liefern. In *o*-Stellung hat CH<sub>3</sub> den größten Einfluß u. NO<sub>2</sub> den kleinsten, während in *p*-Stellung die Reihenfolge umgekehrt ist. In den *m*-Verb. ist bei der CH<sub>3</sub>OH-Rk. die Reihenfolge dieselbe wie bei den *p*-Verb., während bei der A.-Rk. die aktivierenden Einflüsse von Cl u. Br umgekehrt sind. Der Einfluß der Stellung eines Substituenten auf seinen aktivierenden Einfluß ist bei beiden Rk.-Reihen ähnlich. CH<sub>3</sub> gibt die Reihenfolge *o* > *m* > *p*, u. zwar ist der Einfluß in *o*-Stellung sehr stark. Bei der NO<sub>2</sub>-Gruppe ist die Reihenfolge *p* > *m* > *o*, mit sehr starken Einflüssen für die *p*- u. *m*-Stellung. Bei Cl u. Br ist die Reihenfolge *m* > *o* > *p*. Der Einfluß des Überganges von der A.-Rk. zur CH<sub>3</sub>OH-Rk. ist groß u. bei den einzelnen Acylchloriden verschieden; so ist z. B. die Geschwindigkeit der CH<sub>3</sub>OH-Rk. beim Benzoylchlorid 6-mal, beim *o*-Toluylsäurechlorid 8,4-mal u. beim *m*-Nitrobenzoylchlorid 3,6-mal größer als bei der entsprechenden A.-Rk. Die prozentual stärksten Unterschiede der relativen Rk.-Fähigkeiten zeigen sich bei den schneller verlaufenden Rk. *o*-CH<sub>3</sub> besitzt einen stärker aktivierenden Einfluß, wenn das Cl-Atom durch OCH<sub>3</sub>, als wenn es durch OC<sub>2</sub>H<sub>5</sub> ersetzt wird, während diese Beziehung bei der NO<sub>2</sub>-Gruppe umgekehrt ist, wo die größten Effekte in *o*- u. *p*-Stellung auftreten u. die OC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>-Gruppe größere Rk.-Fähigkeit erzeugt als die OCH<sub>3</sub>-Gruppe. Alle Cl-, Br- u. NO<sub>2</sub>-Derivv. besitzen eine größere relative Rk.-Fähigkeit, wenn das Acyl-Cl-Atom durch OC<sub>2</sub>H<sub>5</sub> ersetzt wird, während bei den *o*- u. *m*-CH<sub>3</sub>-Derivv. das entgegengesetzte zutrifft. — Ferner wurde der Einfluß der Temp. auf die Rk. zwischen A. u. Benzoylchlorid, *o*-, *m*-, *p*-Toluylsäurechlorid, *o*-, *m*-, *p*-Chlorbenzoylchlorid sowie *o*-Nitrobenzoylchlorid durch Messungen bei 0 u. 25° untersucht, wobei sich große Unterschiede hinsichtlich des Temp.-Einflusses auf die Rk. zeigten; eine Beziehung zwischen den Temp.-Koeff. u. den Rk.-Geschwindigkeiten scheint nicht zu bestehen. Vergleich des *o*- u. *m*-Methylderiv. zeigt, daß die Geschwindigkeiten bei nahezu gleichem Temp.-Koeff. sehr verschieden sein können. Beim *o*-Methyl- u. *m*-Chlorderiv. besitzt die schnellere Rk. den größeren Temp.-Koeff., während beim *m*- u. *p*-Chlorderiv. die schnellere Rk. den niedrigeren Temp.-Koeff. hat. Dagegen scheint eine Beziehung zwischen Temp.-Koeff. u. der Natur des Substituenten u. seiner Stellung zu bestehen. Die CH<sub>3</sub>-Derivv. besitzen die höchsten Koeff. u. den größten Effekt in *o*-Stellung (*o* > *m* > *p*). Die Cl- u. NO<sub>2</sub>-Derivv. haben weit geringere Koeff.; bei Cl ist er in *p*-Stellung am größten (*p* > *o* > *m*). Auffallend ist, daß die Änderung der relativen Rk.-Fähigkeiten durch Temp.-Erhöhung, die die Geschwindigkeit aller Rk. vergrößert, in derselben Reihenfolge liegt wie die Änderung der Rk.-Fähigkeiten beim Übergang von der A.- zur CH<sub>3</sub>OH-Rk. — Ferner wurde der Einfluß mehrerer Substituenten auf die Rk.-Fähigkeit von Benzoylchloridderiv. untersucht. 2,4,6-Trinitrobenzoylchlorid reagierte bei 25° so langsam mit CH<sub>3</sub>OH, daß die Geschwindigkeit nicht bestimmt werden konnte, während die Rk. zwischen 2,4,6-Trimethylbenzoylchlorid u. CH<sub>3</sub>OH bei 0° in weniger als 30 Sek. vollständig war. 2,4,6-Tribrombenzoylchlorid reagierte mit CH<sub>3</sub>OH bei 25° sehr langsam, aber meßbar. Bzgl. weiterer

Einzelheiten muß auf das Original verwiesen werden. (J. Amer. chem. Soc. 57. 1420—24. 1935. Cambridge, Massachusetts Inst. of Technology.)

CORTE.

**James F. Norris, und Edward C. Haines, Die Reaktionsfähigkeit von Atomen und Gruppen in organischen Verbindungen. XVIII. Der Einfluß des Lösungsmittels auf die Geschwindigkeit der Reaktion zwischen Benzoylchlorid und Äthylalkohol.** (XVII. vgl. vorst. Ref.) Um den Einfluß des Lösungsm. auf die Rk. zwischen Benzoylchlorid u. A. kennenzulernen, wurden die Geschwindigkeitskonstanten bei 25° in den folgenden Lösungsmm. bestimmt: Ä., n-Butyläther, Essigester, Benzoesäureäthylester, Aceton, Anisol, Toluol, Nitrobenzol, n-Butylchlorid, Bzl., Chlorbenzol, Jodbenzol, Hexan, CCl<sub>4</sub>, Dimethylanilin, A. u. Bzl.-Ä. (1:1). Aus den erhaltenen Werten ergibt sich, daß die Rk. in Äthern u. Estern langsamer verläuft als in KW-stoffen u. deren Halogenerivv. Die Ggw. von O im Lösungsm. vermindert die Rk.-Fähigkeit, mit Ausnahme von A. Verläuft die Rk. zwischen einem Acylchlorid u. einem Alkohol über ein intermediäres Additionsprod. (mit dem O-Atom der Verb.), so ist es wahrscheinlich, daß die Ggw. eines O-haltigen Lösungsm. die Rk.-Geschwindigkeit beeinflusst. Vergleich der erhaltenen relativen Geschwindigkeiten mit den relativen Geschwindigkeiten der Rk. zwischen C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>J u. Triäthylamin (vgl. NORRIS u. STRAIN) in verschiedenen Lösungsmm. zeigt, daß die Abhängigkeit in beiden Fällen nicht gleich ist. Im Gegensatz zur Acylchloridrk. findet die Alkylhalogenidrk. in Estern schneller statt als in KW-stoffen. Die relativ große Geschwindigkeit der Rk. zwischen Benzoylchlorid u. A. in Dimethylanilin steht in Übereinstimmung mit der allgemeinen Verwendung tertiärer Amine zur Erleichterung derartiger Rkk. Um festzustellen, ob beim Mischen von A. bzw. Benzoylchlorid mit den verschiedenen Lösungsmm. eine Änderung in den physikal. Eigg. eintritt, wurden die Brechungsindizes u. D.D. einiger Mischungen bestimmt, doch waren die Abweichungen gegenüber den berechneten Werten (unter der Annahme, daß keine Änderung eintritt) so klein, daß daraus keine Folgerungen gezogen werden können. Bzgl. weiterer Einzelheiten muß auf das Original verwiesen werden. (J. Amer. chem. Soc. 57. 1425—27. 1935. Cambridge, Massachusetts Inst. of Technology.)

CORTE.

**G. M. Bennett und Brynmor Jones, Reaktionsgeschwindigkeiten substituierter Benzylchloride bei zwei Reaktionen von entgegengesetztem polarem Typus.** Vff. bestimmten die Rk.-Geschwindigkeiten der Umsetzungen einer vollständigen Reihe substituierter Benzylchloride. BENNETT u. Mitarbeiter hatten (C. 1927. II. 1958. 1933. II. 44) gefunden, daß in wss. acetone. Lsg. die in Frage stehende Hydrolyse durch Säuren katalysiert wurde, analog den von CONANT u. a. (C. 1924. I. 1181. 1925. I. 1713) untersuchten Umsetzungen mit KJ in acetone. Lsg. Untersucht wurden Benzylchlorid (I), dessen p-Methyl- (II), sowie o-, m- u. p-Nitroderivv. (III—V) u. die vollständige Reihe der 12 halogenierten Verb. VI—XVII (s. experimentellen Teil). Aus Messungen bei 2 Temp. (69,8, 84,5°) wurden außerdem die Aktivierungsenergien (E) bestimmt. Die Hydrolysierungsgeschwindigkeiten der m-Isomeren sind nahezu gleich, fallen aber deutlich bei den o- u. p-Verb. in der Reihenfolge F > Cl > Br > J. Im Original tabellar. Vergleich der von den Vff. gefundenen Werte mit denen OLIVIERI in 50%/ig. A. (C. 1923. I. 908. III. 1641. 1924. I. 1768). Die Aktivierungsenergien schwanken nur wenig um den Mittelwert 20900 cal. Die Werte von E zeigen bei der Hydrolyse substituierter Benzylchloride in 50%/ig. wss. Aceton nur geringe Schwankungen; der Mittelwert für o-substituierte Verb. ist 17300 cal, der der analogen m- u. p-Verb. 18100. Die Mittelwerte des Verhältnisses p/m sind für F 0,93, Cl 0,79, Br 0,83, J 0,80.

**Experimenteller Teil.** Die Benzylchloride wurde entweder aus den reinen Alkoholen durch überschüssiges Thionylchlorid u. Pyridin oder durch direkte Chlorierung des entsprechenden Toluols hergestellt. Die erforderlichen halogenierten Benzylalkohole wurden erhalten aus den entsprechenden Bromiden oder Chloriden durch 48—60.-std. Erhitzen mit K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> in 50%/ig. Aceton unter Rückfluß. — I aus halogenfreiem Benzylalkohol, Kp.<sub>16</sub> 66—67°. — o-Fluorbenzylchlorid (VI) durch Chlorierung von o-Fluortoluol. Kp.<sub>16</sub> 67,5—68°. m-Fluorbenzylchlorid (VII) analog über die m-Verb. aus m-Toluidin. Zwecks Reinigung wurde das Rohprod. hydrolysiert u. der m-Fluorbenzylalkohol vom Kp. 201° in sein p-Nitrobenzoat überführt. Aus Essigester u. Lg. Tafeln von F. 86°. Daraus VII als Fl., Kp.<sub>15</sub> 67—68°. — p-Fluorbenzylchlorid (VIII) analog aus p-Toluidin. Reinigung über das p-Nitrobenzoat: aus Essigester-Lg. (160—180°) Nadeln, F. 98°. Hieraus VIII; Kp.<sub>20</sub> 76°. — o-Chlorbenzylchlorid (IX), Kp.<sub>15</sub> 94°. — m-Chlorbenzylchlorid (X), durch Chlorierung von m-Chlortoluol,

Kp.<sub>17</sub> 104°. — *p*-Chlorbenzylchlorid (XI), nach Krystallisation aus Leichtbenzin u. Eg., F. 29°. — *o*-Brombenzylchlorid (XII) aus dem bromierten Alkohol, Kp.<sub>12</sub> 105—106°. — *m*-Brombenzylchlorid (XIII) aus dem Alkohol (Kp.<sub>15</sub> 138°) als farblose, tränenreizende Fl., Kp.<sub>15</sub> 111—112°. — *p*-Brombenzylchlorid (XIV) über den gereinigten bromierten Alkohol aus *p*-Brombenzylbromid, Kp.<sub>37</sub> 137°; F. 36°. — *o*-Jodbenzylchlorid (XV) aus dem Alkohol (F. 87°), Kp.<sub>32</sub> 147—149°; F. 27°. — *m*-Jodbenzylchlorid (XVI) aus dem entsprechenden Bromid (F. 49°) über den Alkohol (Kp.<sub>13</sub> 151—155°); Kp.<sub>14</sub> 134—136°. — *p*-Jodbenzylchlorid (XVII), F. 53° (aus Leichtbenzin). — II durch Chlorierung von *p*-Xylol u. Dest. der Fraktion 180—205° im Vakuum, Kp.<sub>15</sub> 81°. — III—V wurden je zweimal aus Eg. umkrystallisiert: F. 49,5 bzw. 45,5 bzw. 72,5°. (J. chem. Soc. London 1935. 1815—19. Dez. Sheffield, Univ.) G. P. WOLF.

G. Baddeley und G. M. Bennett, *Die Geschwindigkeiten der Reaktion einiger  $\beta$ -Aryläthylchloride mit Kaliumjodid*. Vff. bestimmten die Rk.-Geschwindigkeiten der Umsetzung von 7 substituierten  $\beta$ -Phenyläthylchloriden R·CH<sub>2</sub>·CH<sub>2</sub>Cl (R = C<sub>6</sub>H<sub>5</sub> (I), *p*-Methoxyphenyl (II), *p*-Jodphenyl (III), *p*-Bromphenyl (IV), *p*-Chlorphenyl (V), *p*-Fluorphenyl (VI), *p*-Nitrophenyl (VII)). Umsetzung mit KJ. In I—VII überwiegt der starke polare (induktive) Effekt die elektroneeren Wrkgg. Die Konstanten (*k*<sub>25</sub>) sind für I (0,735), II (1,04), III (1,40); *k*<sub>55</sub> u. *k*<sub>75</sub> der anderen Verb. sind für IV (0,237 bzw. 1,63), für V (0,228, 1,65), VI (0,208, 1,55), VII (—, 3,76). *Darst. Verb.* III: *p*-Nitrophenyläthylalkohol wird mit Zinkstaub u. CaCl<sub>2</sub> reduziert, die Lsg. des Amins in schwefelsaurer Lsg. diazotiert u. mit KJ in  $\beta$ -*p*-Jodphenyläthylalkohol überführt. Aus PAc. Krystalle, F. 46—47°. Daraus III mittels Thionylchlorid u. Pyridin; F. 25°. — *Verb.* V u. IV: *p*-Aminophenyläthylalkohol wird in salzsaurer Lsg. diazotiert; Cu<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>. Nach beendeter Gasentw. mit Ä. aufgenommen, mit K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> getrocknet:  $\beta$ -*p*-Chlorphenyläthylalkohol, Öl, Kp.<sub>0-5</sub> 110°. Daraus V mit PCl<sub>5</sub> u. Öl, Kp. 133°. Mittels CuBr zunächst  $\beta$ -*p*-Bromphenyläthylalkohol, F. 20°. Daraus mit PCl<sub>5</sub> IV, Öl, Kp.<sub>25</sub> 137°. — VI: *p*-Nitrophenyläthylbenzoat wird mit Zn-Staub reduziert. Filtriert, mit Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> erhitzt, erneut filtriert. Wasserdampfdest., Extraktion mit Ä.: *p*-Aminophenyläthylbenzoat, aus Lg. farblose Nadeln, F. 59—60°. Zugabe von Natriumborfluorid zur Diazolsg. aus dem Amin. Das Diazoniumborfluorid wird bei 105—110° zerlegt. Durch Extraktion mit Paraffin (Kp. 60—80°) Umkrystallisation aus Paraffin (Kp. 40—60°):  $\beta$ -*p*-Fluorphenyläthylbenzoat, F. 43—44°; ll. in allen organ. Lösungsm. (einschließlich niedrig sd. Paraffin). Esterhydrolyse mit alkoh. KOH, W.-Dampf, Ä.: *p*-Fluorphenyläthylalkohol, Öl, Kp.<sub>20</sub> 110°. Mit PCl<sub>5</sub> u. durch fraktionierte Dest. im Vakuum daraus VI: Öl, Kp.<sub>30</sub> 80°. (J. chem. Soc. London 1935. 1819—21. Dez. Sheffield, Univ.) G. P. WOLF.

G. M. Bennett, G. L. Brooks und S. Glasstone, *Die Dissoziationskonstanten der monohalogenierten Aniline und Phenole*. Vff. stellten eine vollständige Reihe monohalogenierter Aniline u. Phenole dar u. bestimmten *K* durch Messung der Säurestufe mittels einer Glaselektrode bei 25°. Wegen zumeist geringer Löslichkeit der Amine u. Phenole in W. wurde fast durchgehend wss. Alkohol (30 Vol.-%ig. CH<sub>3</sub>OH) als Lösungsm. benutzt; einige Messungen für Vergleichszwecke in W. Die Werte der Vff. bestätigen die Differenz in der Stärke von *p*-Clor- u. *p*-Bromanilin. In den Reihen der *m*-Halogenaniline u. der *m*-Halogenphenole sind die Werte — mit Ausnahme der Fluorverb. — nahezu gleich: Fluoramine (II; s. Versuchsteil) sind stärker, Fluorphenole (III) schwächer als die anderen halogenierten Verb. In den *o*- u. *p*-Reihen der Aniline fallen die Werte von F zu J; die Unterschiede sind am stärksten bei den *p*-Isomeren. In den *o*- u. *p*-Reihen der Phenole sind die Unterschiede geringer; die Fluorphenole sind jedoch alle schwächer als die analogen Halogenphenole. Auffallenderweise haben *p*-II u. *p*-III annähernd gleiche Werte wie Anilin bzw. Phenol, während *m*-II u. *m*-III in ihrer Stärke stark von Anilin bzw. Phenol verschieden sind.

Versuche. Die isomeren Fluornitrobenzole (I) wurden nach der Methode von BALZ u. SCHIEMANN (C. 1927. II. 73) aus den Nitroanilinen dargestellt; 40—50% *m*- u. *p*-I, 10% *o*-I. — Aus den isomeren Verb. I wurden die drei Fluoraniline (II) erhalten. *o*-II, Kp.<sub>17</sub> 72°; *m*-II, Kp. 184—185°. Hieraus mit Phenylisocyanat *m*-Fluordiphenylcarbamid, F. 200°. *p*-II, Kp. 184—186°; *p*-Fluordiphenylcarbamid, flache Nadeln, F. 236°. — *m*-Fluorphenol (*m*-III) in 50%<sub>ig</sub>. Ausbeute aus dem Diazoniumsalz von reinem *m*-II, Kp. 178°; *m*-Fluoranilin-*p*-nitrobenzoat, F. 93°. *o*- u. *p*-III über die Fluoranisole, diese nach SWARTS (C. 1913. II. 760). *o*-III, F. 151—152°; *o*-Fluorphenol-*p*-nitrobenzoat, große Tafeln, F. 98°. *p*-Fluoranisol, Kp. 174—175°. *p*-III, Kp.<sub>13</sub> 81,5°; F. 28°. *p*-Fluorphenol-*p*-nitrobenzoat aus Eg. in breiten Tafeln, F. 100°. Zwecks Reinigung des *o*-Clor- u. *o*-Bromphenols wurden dieselben in die *p*-Toluolsulfonate



überführt. *o*-Chlorphenol-*p*-toluolsulfonat, F. 74°. Monokline Krystalle. *o*-Bromphenol-*p*-toluolsulfonat, F. 76°. Monokline Prismen. (J. chem. Soc. London 1935. 1821—26. Dez. Sheffield, Univ.) G. P. WOLF.

G. Baddeley, G. M. Bennett, S. Glasstone und Brynmore Jones, *Die polaren Wirkungen der Halogene in aromatischer Bindung*. Unter Verwertung der in vorst. Referaten erhaltenen Resultate betrachten Vff. im einzelnen die Frage der polaren Einflüsse der Halogene, so die induktiven u. mesomeren Effekte, die elektromere Wrkg. u. die Polarisierbarkeit. — Vff. fanden (a. a. O.) folgende Säuren- ( $K_S$ ) u. Basendissoziationskonstanten ( $K_B$ ) — der *m*-Verb. in 30%ig.  $\text{CH}_2\text{O}$ :

	F	Cl	Br	J
<i>m</i> -Halogenphenole ( $K_S \times 10^{10}$ ) . . . . .	1,51	4,90	4,37	3,89
<i>m</i> -Halogenaniline ( $K_B \times 10^{12}$ ) . . . . .	10,5	8,51	7,94	7,59

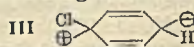
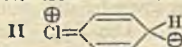
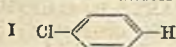
Hieraus wie aus den Konstanten der Reaktionsgeschwindigkeiten mit J oder W. der von BENNETT u. JONES untersuchten *m*-Halogenbenzylchloride ergibt sich der induktive Effekt der Halogenphenylgruppen als nahezu gleich stark (Ausnahme F). Andere Beobachtungen wiederum sprechen für einen induktiven Effekt der Halogene in arom. Verb. in der Reihenfolge  $F > \text{Cl} > \text{Br} > \text{J}$ , wie auch durch andere Einflüsse eine Gleichheit der induktiven Wrkgg. feststellbar ist. — Der elektromere Effekt wurde ursprünglich — nach dem Vorgange engl. Autoren — als nicht permanent, sondern während einer Rk. entstehend, definiert. Neuere Messungen seit 1933 zeigten einen „permanenten elektromeren Effekt“ der arom. gebundenen Halogene ( $F > \text{Cl} > \text{Br} > \text{J}$ ), welchem INGOLD den Namen „mesomer“ gab. Als Säuren- ( $K_S$ ) u. Basendissoziationskonstanten ( $K_B$ ) fanden Vff. für die *p*-halogenierten Aniline u. Phenole (in 30%ig. A.):

	F	Cl	Br	J	H
<i>p</i> -Halogenaniline ( $K_B \times 10^{12}$ ) . . . . .	120	28,8	21,9	15,1	126
<i>p</i> -Halogenphenole ( $K_S \times 10^{10}$ ) . . . . .	0,26	1,32	1,55	2,19	0,32

Obwohl F in der *m*-Stellung von Anilinen u. Phenolen einen großen induktiven Effekt zeigt ( $K_B \times 10^{11}$  von Anilin = 400, von *m*-Fluoranilin = 25,7;  $K_S \times 10^{10}$  von Phenol = 1,2, von *m*-Fluorphenol = 5,25; alle in wss. Lsg.), so haben die *p*-F-Verb. die gleiche Stärke wie die Muttersubstanzen (*p*-Fluoranilin = 444, *p*-Fluorphenol = 1,12). Die vergleichswise Werte der Hydrolysierungsgeschwindigkeiten ( $k_{70}$ ) der halogenierten Benzylchloride ergeben dasselbe Bild:

	F	Cl	Br	J	II
<i>m</i> - . . . . .	0,0159	0,0156	0,0132	0,0143	0,0671
<i>p</i> - . . . . .	0,114	0,0394	0,0310	0,0296	

Die aus dem Verhältnis *p*/*m* der Geschwindigkeiten sich ergebenden Werte, die ein Maß für die elektromeren Effekte abgeben, sind bei 84,5° für F 6,94, Cl 2,39, Br 2,35 u. J 2,12; bei 69,8° analog 7,17, 2,53, 2,35 u. 2,07. Bestätigung u. Best. des mesomeren Effektes durch Dipolmessungen arom. Substanzen lagen von SUTTON, sowie BENNETT u. GLASSTONE vor. Aussagen über die für die Polarisierung verantwortlichen Atome waren nicht möglich. INGOLD u. a. sahen den mesomeren Effekt in einer Resonanz der beiden Formen I u. II. Diskussion der Form III. Entscheidung zwischen den



möglichen Formen ist erst auf wellenmechan. Grundlage möglich. — Elektromerer u. mesomerer Effekt haben gemeinsamen Ursprung; letzterer wird ja definitionsgemäß als eine permanente Form des ersteren angesehen. Somit gleiche Reihe der elektromeren Wrkgg. der Halogene:  $F > \text{Cl} > \text{Br} > \text{J}$ . Vff. schließen aus der Tatsache der größten Hydrolysierungsgeschwindigkeit des *p*-Fluorbenzylchlorids unter den Halogenbenzylchloriden, daß F sowohl den größten mesomeren, als auch elektromeren Effekt unter den Halogenen bewirkt. Einschränkung im Original. — Halogene wirken ferner — wie viele andere Substituenten X — auf die Orientierung bei arom. Substitutionsrkk. ein: Polarisierbarkeit der C—X-Bindung. Vff. erachten vom Standpunkt der arom. Substitution die Polarisierbarkeit als einen zulassenden

Effekt, Mesomerie u. Elektromerrie als stark gerichtete Effekte. Kombination des mesomeren Effekts u. des Polarisierbarkeitsfaktors erachten Vff. für ausreichend zur Erklärung der von INGOLD u. VASS (C. 1928. I. 2603) u. HOLLEMANN (C. 1915. II. 396) gefundenen Substitutionen: Bei *o*-Chlorfluorbenzol überwiegt die Substitution in *p*-Stellung zum F, bei *o*-Bromjodbenzol ist die Substitution in *p*-Stellung zum J bevorzugt. Somit lassen sich alle bekannten Tatsachen übereinstimmend u. folgerichtig erklären unter den Annahmen, daß die Wirksamkeit der Halogene bei allen erwähnten Effekten in der Reihenfolge  $F > Cl > Br > J$  abnimmt, mit der Ausnahme, daß eine Beeinflussung der Polarisierbarkeit gemäß der Reihe  $J > Br > Cl > F$  abnimmt. (J. chem. Soc. London 1935. 1827—30. Dez. Sheffield, Univ.) G. P. WOLF.

**Morris W. Travers**, *Thermische Zersetzung gewisser gasförmiger organischer Verbindungen*. Im Zusammenhang mit einer Diskussion zwischen HINSELWOOD u. Mitarbeitern u. dem Vf. u. Mitarbeitern (vgl. C. 1935. II. 1526) berichtet Vf. über gemeinsam mit Seddon ausgeführte Vers.: Bei der therm. Zers. von Äthylenoxyd u. Acetaldehyd kann die Hauptrk., die gemäß  $C_2H_4O = CH_4 + CO$  verläuft, nur durch die Geschwindigkeit der  $CH_4$ -Bldg. exakt gemessen werden u. nicht durch Messung der Druckzunahme, weil Sekundärkk., die kein  $CH_4$  liefern, auftreten. Bei der Zers. von  $CH_3CHO$  tritt als Sekundärk. die an der Wand verlaufende Bldg. von Propylen auf. Der Einfluß dieser Rk. auf die Gesamtdruckzunahme wird in bezug auf die Ergebnisse von HINSELWOOD u. Mitarbeitern (C. 1935. II. 3223) besprochen. Wenn die Geschwindigkeit der Hauptrk. durch die Bldg.-Geschwindigkeit des  $CH_4$  gemessen wird, so kann in keinem der beiden Fälle eine Geschwindigkeitsverminderung mit der Zeit beobachtet werden, wie es die klass. Theorie fordert. Bei beiden Rk. spielen Kettenmechanismen u. Dreierstöße eine wichtige Rolle. Die Beziehung der Hauptrk. zu den Sekundärprozessen wird besprochen. Aus der vorliegenden Arbeit u. aus Unters. gemeinsam mit GAY über die therm. Zers. von Dimethyläther in  $CH_4$  u.  $CH_2O$  u. aus ähnlichen Unters. scheint zu folgen, daß bei allen von selbst verlaufenden Rk. dieser Art die Wahrscheinlichkeit, daß der Prozeß durch eine Kettenrk. fortgesetzt wird, niemals Null ist. (Nature, London 136. 909—10. 7. Dez. 1935. Bristol, University, Chemistry Department. GEHLEN.)

**Samuel S. Todd** und **George S. Parks**, *Thermische Daten organischer Verbindungen*. XV. Einige Daten über die Wärmekapazität, die Entropie und die freie Energie für die isomeren Butene. (XIV. vgl. C. 1934. II. 1742.) Die Vff. messen die Wärmekapazitäten von Buten-1, *cis*- u. *trans*-Buten u. Isobuten zwischen den Temp. der fl. Luft u. den Kpp. der Verb. Über die Darst. der Präparate vgl. bei KISTIAKOWSKY, RUHOFF, SMITH u. VAUGHAN (C. 1935. II. 1338); die Best. der FF. ergaben Reinheiten von 99,9 Mol.-%. Als *trans*-Form bezeichnen die Vff. das Isomere mit dem niedrigeren Kp., als *cis*-Form das höher sd. — Die Ermittlung der spezif. Wärme nahmen die Vff. nach der Methode von NERNST mittels einem Aneroidcalorimeter vor; Apparat u. Arbeitsweise sind bereits beschrieben (vgl. PARKS, C. 1925. I. 2059; PARKS u. KELLEY, C. 1926. I. 2780). Die Werte für die spezif. Wärmen bei den verschiedenen Meßtemp. werden im einzelnen mitgeteilt. Die Best. der Schmelzdaten lieferte folgende Werte: *cis*-Buten: F. 133,8° absol., Schmelzwärme 31,17 cal/g; *trans*-Buten: F. 167,3°, Schmelzwärme 42,00 cal/g; Isobuten: F. 132,4°, Schmelzwärme 25,22 cal/g. Bei Auftragung der spezif. Wärmen gegen die Temp. erhält man für fl. Buten u. *cis*-Buten Minima bei 138 bzw. 178° absol., vielleicht liegt unterhalb dieser Temp. eine geringe Assoziation vor. — Aus den Daten der Wärmekapazitäten werden mittels des dritten Hauptsatzes der Wärmelehre die Entropien bei 298,1° absol. für die *cis*- u. *trans*-Butene u. für das Isobuten berechnet. Zur Extrapolation auf tiefe Temp. (0—90° absol.) bedienen sich die Vff. des von KELLEY, PARKS u. HUFFMAN (C. 1929. II. 1903) angegebenen Verf. Die  $S_{298}^0$ -Werte betragen für *cis*-Buten 73,0, für *trans*-Buten 71,2 u. für Isobuten 69,0; für *n*-Buten schätzen die Vff. den entsprechenden Wert zu 72,5 Energieeinheiten pro Mol. — Weiterhin wird die freie Bildungsenergie für die vier Butene berechnet. Die thermodynam. Beständigkeit nimmt in der Reihenfolge: Buten-1, *cis*-Buten, *trans*-Buten, Isobuten zu. (J. Amer. chem. Soc. 58. 134—37. Jan. 1936. Stanford Univ., Calif., Dep. of Chem.) WEIBKE.

**O. J. Schierholtz** und **M. L. Staples**, *Dampfdrucke gewisser Glykole*. Es wurden die Dampfdrucke für den Bereich 10—760 mm, Kpp., Brechungsindices (Na-Licht) u. die Dichten für Äthylenglykol, 1,2-Propylenglykol, 1,3-Propylenglykol, 1,3-Butylenglykol u. 2,3-Butylenglykol festgelegt. Trägt man den Dampfdruck graph. gegen die reziproke absol. Temp. auf, so erhält man eine gerade Linie, die durch die Gleichung  $\log p_{mm} =$

—  $(A/T) + B$  ausgedrückt werden kann. Für die einzelnen Substanzen wurden die Werte der Konstanten  $A$  u.  $B$  bestimmt. Folgende physikal. Konstanten wurden ermittelt: Äthylenglykol  $K_p$ , 760 197,2°, Brechungsindex 1,43072 (25°),  $D_{20}$  1,1140; 1,2-Propylenglykol 187,4°, 1,43162 (25°), 1,0354 (in der obigen Reihenfolge); 1,3-Propylenglykol 214,7°, 1,43847 (25°), 1,0538; 1,3-Butylenglykol 207,5°, 1,44098 (25°), 1,0053 u. 2,3-Butylenglykol 182,5°, 1,43637 (25°), 1,0033. (J. Amer. chem. Soc. 57. 2709—11. Dez. 1935. Toronto, Canada.)

GOTTFRIED.

**M. Schmitt**, *Bestimmung der Dampfdrucke der Kohlenwasserstoffe*. Vermittels der den speziellen experimentellen Erfordernissen angepaßten stat. Methode werden unter Benötigung kleiner Mengen Substanz die Dampfdrucke einiger KW-stoffe bestimmt. Untersucht wurden *Toluol*, *n-Hexan* u. *Methylcyclopentan*, auch als binäre Gemische sowie als Bestandteile komplexer Mischungen. Geprüft wurde die Apparatur mittels Bzl. Beschrieben werden nur die Ergebnisse mit den reinen KW-stoffen. (C. R. hebdom. Séances Acad. Sci. 199. 1299—1301. Ann. Office nat. Combustibles liquides 10. 268—70. 1935.)

G. P. WOLF.

**C. B. Allsopp** und **H. F. Willis**, *Die Refraktionsdispersion organischer Verbindungen*. VII. *Die Brechungsindices von Hexan und die Refraktionen von Wasserstoff und Kohlenstoff. Bedeutung der Dispersionskonstanten*. (VI. vgl. C. 1935. I. 1035.) Vff. halten nur solche Mol.-Refr. für rechner. Betrachtungen geeignet, die durch eine Dispersionsformel einfacher Art, z. B. der von KETTLER-HELMHOLTZ oder LORENTZ-LORENZ ausgedrückt werden können. Bedingung ist, daß diese Formel nur eine einzige charakterist. Frequenz u. zwei andere (beliebige) Konstanten enthält. Da diese charakterist. Frequenz stets im SCHUMANN-Gebiet liegt, erhält das Additivitätsgesetz folgende Formulierung: Nur dann ist die Mol.-Refr. eines Mol. gleich der Summe der Refraktionen seiner Atome (oder Elektronen), wenn seine Refraktionsdispersion sich darstellen läßt durch eine Beziehung mit nur einer variablen Terme, die die Partialrefraktion einer charakterist. Frequenz im SCHUMANN-Gebiet ist. Mit Hilfe dieses Prinzips werden von den Vff. die Refraktionen von C u. H über ein großes Gebiet für 57 Wellenlängen von 6708—2451 Å bestimmt. Als Brechungsindices, die obiger Bedingung genügen, werden die Werte von zwei gesätt. KW-stoffen, *Hexan* (I) u. *Cyclohexan* (II), benutzt. Die Werte von I sind wiedergegeben. Die Atomrefraktion von  $H_2$  ergibt sich als halbe Differenz der Mol.-Refr. von I u. II; die Refraktion des  $CH_2$ -Radikals ( $M_D = 4,618$ ) wird zu  $\frac{1}{6}$  von II angenommen. Die Atomrefraktion des C ergibt sich aus der Differenz der Refraktionen von  $CH_2$  u.  $H_2$ . — Die Best. der charakterist. Frequenzen einer Fl. aus ihrer Refraktionsdispersion vermittelt der KETTLER-HELMHOLTZschen Gleichung bedingt eine Abweichung um ca. 100 Å für Frequenzen des SCHUMANN-Gebietes; der sich aus der experimentellen Ungenauigkeit der Brechungsindices ergebende Fehler beträgt maximal 10 Å. (Proc. Roy. Soc., London. Ser. A. 153. 379—91. Jan. 1936. Cambridge, Univ., Lab. of Phys. Chem.)

G. P. WOLF.

**C. B. Allsopp** und **H. F. Willis**, *Refraktionsdispersion organischer Verbindungen*. VIII. *Isomere der Formel  $C_6H_{10}O_2$ : Dioxan, Äthylacetat, Isobuttersäure und Acetoin*. (VII. vgl. vorst. Ref.) Die molaren Extinktionskoeff. sowie die Brechungsindices (20°) u. Mol.-Refr. der isomeren Verb. der Summenformel  $C_6H_{10}O_2$ , *Dioxan* (I), *Äthylacetat* (II), *Isobuttersäure* (III) u. *Acetoin* (IV) wurden bestimmt. Vff. prüfen die zweite Grundlage des Gesetzes der Additivität (vgl. vorst. Ref.) der Atomrefraktionen (Identität der Mol.-Refr. von isomeren Verb.) nach der Interferenzmethode an dünnen Filmen u. finden Gültigkeit für das ganze Spektralgebiet. Messung der Refraktionen von I—IV im Sichtbaren u. UV. für eine größere Anzahl von Wellenlängen. Konjugations- u. Koordinationseinflüsse werden diskutiert, gleichfalls Beziehungen zwischen Absorption u. Refraktionsdispersion. Best. der Dispersion der Refraktion des  $O_2$  als Äther- $(O^<)$ -, Keto- $(O^>)$ - oder Hydroxyl- $(O^>)$ -Sauerstoff aus den Messungen der Brechungsindices erfolgte nach:  $2R [O^<] = R [I] - \frac{2}{3}R$  [Cyclohexan];  $R [O^>] + R [O^<] = R [II] - \frac{2}{3}R$  [Cyclohexan],  $R [O^>] + R [O^>] = R [III] - \frac{2}{3}R$  [Cyclohexan]. — Refraktionen von  $O_2$  (in der Reihenfolge:  $R [O^>]$ ,  $R [O^<]$ ,  $R [O^>]$ : kettenförmige Verb.: 2,211, 1,643, 1,525 (EISENLOHR) u. 2,173, 1,595, 1,537 (ALLSOPP u. WILLIS, vorliegende Arbeit); ringförmige Verb. 2,401, 1,551, 1,625 (LOWRY u. ALLSOPP; C. 1935. I. 1035). Die Brechungsindices jeder Verb. lassen sich durch Dispersionsgleichungen mit nur einer variablen Terme darstellen; die charakterist. Frequenzen (ca. 1100 Å) liegen im SCHUMANN-Gebiet. Die  $f$ -Werte der Ketonabsorptionsbanden von IV u. von Cyclohexanon sind nahezu ident., jedoch hat IV keine Partialrefraktion der Absorptionsbande. Vff. schließen daraus, daß die Partialrefraktionen der Absorptions-

banden organ. Moll. den  $f$ -Werten nicht proportional zu sein brauchen. — D.D. der Verb. I—III ( $d^{20}$ ): 1,633 61, 0,900 55, 0,9486. Genaue D.-Best. von IV bei 20° wegen Polymerisation schwierig; für  $d^{20}$ , wurde mit 1,000 der interpolierte Mittelwert aus Messungen des Ausdehnungskoeff. bei benachbarten Temp. angenommen ( $[\alpha]_{5461}^{20} = 8,04^\circ$ ). Kp. von III: 154°. (Proc. Roy. Soc., London. Ser. A. 153. 392—406. Jan. 1936.)

G. P. WOLF.

**Aurelian Naherniac**, *Studie einer charakteristischen Bande der OH-Gruppe im nahen Infrarot*. Zur Aufhebung der molekularen Assoziation einiger organ. Säuren, die im fl. Zustand keine OH-Absorptionsbande zeigen, bestimmt Vf. die Wellenlänge der Banden im Dampfzustand an folgenden Verb. ( $\lambda$  in Å): Ameisensäure (9805, 9835), Essigsäure (9774), Propionsäure (9771), Isobuttersäure (9785), Capronsäure (9795), Heptylsäure (9782) u. Benzoesäure (9756). (C. R. hebdom. Séances Acad. Sci. 200. 1742 bis 1743. 1935.)

G. P. WOLF.

**E. Ruppel**, *Ultraviolette Absorptionsspektren der Nitrile der Fumar-, Malein-, Mesacon- und Citraconsäure*. (Bull. Soc. chim. Belgique 44. 551—66. 1935. — C. 1935. II. 2659.)

OSTERTAG.

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

**George Calingaert und Harold A. Beatty**, *Isomerisierung von *n*-Heptan*. (Vgl. C. 1935. II. 1161.) Vff. haben die Rk. von  $\text{AlCl}_3$  auf *n*-Heptan gründlicher als früher untersucht. Es wurde eine Technik gewählt, welche die Rk.-Prodd. schnell entfernt, um sekundäre Rkk. möglichst zu vermeiden. Das  $\text{AlCl}_3$  wurde in kleinen Portionen in das sd. Heptan eingetragen, wobei die niedriger sd. Rk.-Prodd., welche etwa gebildete isomere Heptane einschließen, kontinuierlich mittels einer Fraktionierungskolonnie entfernt wurden. Sodann wurde das Rk.-Prod. fraktioniert. Die unter 45° sd. Teile waren hauptsächlich Butane u. Pentane u. wurden nicht weiter untersucht. Der über 98° sd. Rückstand war ein viscoser, nicht flüchtiger Teer von Polymerisationsprodd., frei von Octanen bis Decanen. Der zwischen 45 u. 98° sd. Rest, völlig gesätt. gegen Br, wurde wiederholt mittels wirksamer Kolonnen fraktioniert; von den Fraktionen wurden die  $n_p^{20}$ -Werte, von einigen auch die krit. Lösungstemp. in Anilin ermittelt. Der Vergleich dieser Werte mit den Konstanten reiner KW-stoffe (EDGAR u. CALINGAERT, C. 1929. II. 279) ergab die Ggw. mehrerer Hexane u. Heptane u. die Abwesenheit von Olefinen, Naphthenen u. arom. KW-stoffen. 100 Teile *n*-Heptan lieferten in Teilen: 64,6 Pentane u. darunter, 3,4 2-Methylpentan, 2,0 3-Methylpentan, 0,4 *n*-Hexan, 1,5 2,4-Dimethylpentan, 0,5 2,2,3-Trimethylbutan, 0,4 3,3-Dimethylpentan, 1,2 2-Methylhexan, 1,6 3-Methylhexan, 24,4 Polymerisationsprodd. Über den Rk.-Mechanismus u. die Bedeutung der Resultate läßt sich noch nichts sagen. (J. Amer. chem. Soc. 58. 51—54. Jan. 1936. Detroit [Mich.], Ethyl Gasoline Corp.)

LINDENBAUM.

**Randolph T. Major und Howard T. Bonnett**, *Darstellung und Eigenschaften von  $\beta$ -*n*-Alkylcholinchloriden und ihren Acetylderivaten*. Da Acetyl- $\beta$ -methylcholin nach neueren Unters. wertvolle physiol. Eigg. besitzt, haben Vff. einige Homologen des  $\beta$ -Methylcholins u. deren Acetylderiv. synthetisiert. Nach dem von LEVENE u. HALLER (C. 1928. II. 537) angegebenen Verf. dargestellte 1-Chloralkanole-(2) wurden mit 2 Moll.  $\text{NH}(\text{CH}_3)_2$  in Bzl. 15 Stdn. auf 115—120° erhitzt u. die gebildeten *N*-[Dimethylamino]-alkanole-(2),  $(\text{CH}_3)_2\text{N}\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CH}(\text{OH})\cdot\text{R}$ , wie üblich isoliert. Deren Jodmethylate (*n*-Alkylcholinjodide),  $(\text{CH}_3)_3\text{NJ}\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CH}(\text{OH})\cdot\text{R}$ , wurden mit  $\text{AgCl}$  in absol. A. in die  $\beta$ -*n*-Alkylcholinchloride,  $(\text{CH}_3)_3\text{NCl}\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CH}(\text{OH})\cdot\text{R}$ , umgewandelt. Einige der niederen Homologen wurden auch aus dem Chlorhydrin u.  $\text{N}(\text{CH}_3)_3$  dargestellt. Da aber die Chloride mit wachsendem R immer hygroskopischer werden, ist obiges Verf. vorzuziehen. Die Chloride wurden sodann acetyliert. — Über die pharmakolog. Eigg. der Verb. wird ausführlich berichtet. Alle acetylierten Alkylcholinchloride zeigen typ. Muscarinwrkg. Dagegen differieren die nichtacetylierten Alkylcholine in ihrer Wrkg. nicht nur quantitativ, sondern auch qualitativ.

Versuche. 1-Chlornonanol-(2),  $\text{C}_9\text{H}_{19}\text{OCl}$ , Kp.<sub>13</sub> 114,5—116,5°. — Die folgenden Aminoalkohole sind bewegliche, farblose, stark aminartig riechende Fl., die beiden ersten ll., die höheren unl. in W., alle l. in organ. Solvenzien. 1-[Dimethylamino]-butanol-(2),  $\text{C}_6\text{H}_{15}\text{ON}$ , Kp.<sub>760</sub> 142—144°. -pentanol-(2),  $\text{C}_7\text{H}_{17}\text{ON}$ , Kp.<sub>30</sub> 73—74°. -hexanol-(2),  $\text{C}_8\text{H}_{19}\text{ON}$ , Kp.<sub>25</sub> 89—90°. -heptanol-(2) vgl. v. BRAUN u. SCHIRMACHER (C. 1923. III. 1362). -octanol-(2),  $\text{C}_{10}\text{H}_{23}\text{ON}$ , Kp.<sub>10</sub> 99—101°. -nonanol-(2),  $\text{C}_{11}\text{H}_{25}\text{ON}$ , Kp.<sub>3</sub> 104—106°. — Die Jodmethylate wurden aus Aceton + A. umkristallisiert; sie sind weiß, mikrokristallin, nicht hygroskop.  $\beta$ -Äthylcholinjodid,  $\text{C}_7\text{H}_{18}\text{ONJ}$ , F. 162

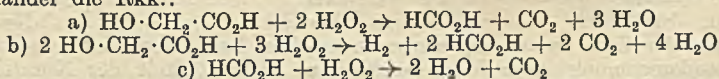
bis 163°. *β-n-Propyl-*, C<sub>8</sub>H<sub>20</sub>ONJ, F. 198—200°. *β-n-Butyl-*, C<sub>8</sub>H<sub>20</sub>ONJ, F. 90—92°. *β-n-Amyl-*, C<sub>10</sub>H<sub>24</sub>ONJ, F. 98—100°; v. BRAUN (l. c.) gibt F. 106—108° an. *β-n-Hexyl-*, C<sub>11</sub>H<sub>24</sub>ONJ, F. 109—110°. *β-n-Heptyl-*, C<sub>12</sub>H<sub>28</sub>ONJ, F. 122,5—123,5°. — Die Chloride sind weiß u. äußerst hygroskop., ihre Acetylderiv. krystallin u. ebenfalls hygroskop. *β-Athylcholinchlorid*, C<sub>7</sub>H<sub>18</sub>ONCl, aus Butanol, F. 174—176°; *Acetylderiv.*, C<sub>8</sub>H<sub>20</sub>O<sub>2</sub>NCl, F. 144—146°. *β-n-Propyl-*, C<sub>8</sub>H<sub>20</sub>ONCl, aus Butanol-Isopropyläther, F. 115—117°; *Acetylderiv.*, C<sub>10</sub>H<sub>22</sub>O<sub>2</sub>NCl, F. 168—169°. *β-n-Butyl-*, C<sub>9</sub>H<sub>22</sub>ONCl, aus Butanol-Bzl., F. 100,5—102°; *Acetylderiv.*, C<sub>11</sub>H<sub>24</sub>O<sub>2</sub>NCl, F. 186—187°. Die folgenden Chloride waren zuerst gummös u. krystallisierten im Exsiccator. *β-n-Amyl-*, C<sub>10</sub>H<sub>24</sub>ONCl, F. 72—74°; *Acetylderiv.*, C<sub>12</sub>H<sub>26</sub>O<sub>2</sub>NCl, F. 182—184°. *β-n-Hexyl-*, C<sub>11</sub>H<sub>26</sub>ONCl, F. 69—71°; *Acetylderiv.*, C<sub>13</sub>H<sub>28</sub>O<sub>2</sub>NCl, F. 169—171°. *β-n-Heptyl-*, C<sub>12</sub>H<sub>28</sub>ONCl, F. 97—99°; *Acetylderiv.*, C<sub>14</sub>H<sub>30</sub>O<sub>2</sub>NCl, F. 176—177°. (J. Amer. chem. Soc. 58. 22—24. Jan. 1936. Rahway [N. J.], Lab. von MERCK & Co., Inc.)

LINDENBAUM.

**William G. Young, Walter H. Hartung und Frank S. Crossley, Reduktion von Aldehyden mit Aluminiumisopropylat.** MEERWEIN u. SCHMIDT (C. 1925. II. 2314) wollen durch Red. von Crotonaldehyd mit Al(OC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>3</sub> oder MgCl(OC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>) in alkoh. Lsg. 60% Crotylalkohol erhalten haben. Vff. konnten jedoch diese Ausbeute nicht erzielen. Da der Hauptbestandteil dieses Verf. in der Polymerisation des gebildeten Acetaldehyds besteht, war zu erwarten, daß ein Alkylat, welches sich zu einem Keton oxydiert, bessere Resultate geben würde. Ein Isopropylat ist das einfachste, weil es flüchtiges Aceton liefert. Tatsächlich wurden mit *Al-Isopropylat* befriedigende Ausbeuten an Crotylalkohol erhalten. — *Al-Isopropylat*. 100 g Al, 1200 cem Isopropylalkohol u. 5 g HgCl<sub>2</sub> unter Rückfluß zunächst gelinde erwärmen, nach Einsetzen heftiger Rk. kühlen, dann 6—7 Stdn. kochen, zur Reinigung dest. Kp.<sub>5</sub> 145—150°. — Vergleichende Vers. ergaben, daß Isopropylalkohol für die Darst. des Crotylalkohols das beste Lösungsm. ist. Derselbe bietet zudem den Vorteil, daß das Al-Isopropylat nicht isoliert zu werden braucht. — *Crotylalkohol*. 47 g Al, 500 cem Isopropylalkohol u. 2,5 g HgCl<sub>2</sub> wie oben umsetzen, 210 g Crotonaldehyd (über diesen vgl. C. 1932. II. 1772) u. 1 l Isopropylalkohol zugeben, Kolben mit Kolonne u. absteigendem Kühler versehen u. 8—9 Stdn. langsam dest., dabei die Dämpfe auf 60—70° halten, was mit einem Heizbad von ca. 110° gut erreicht wird. Verbleibendes Lösungsm. im Vakuum entfernen, auf 40° kühlen, mit 900 cem 6-n. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> zers., Ölschicht abheben u. zuerst bei 60—70° u. langsam von 275 auf 65 mm erniedrigtem Druck, schließlich bei 100° u. 20 mm dest. Wss. Schicht dest., bis das Destillat nicht mehr mit Br in CCl<sub>4</sub> reagiert, Destillat mit K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> sättigen, organ. Schicht mit dem Hauptprod. vereinigen, über 10 g K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> trocknen u. mit Kolonne unter Atmosphärendruck fraktionieren. Erhalten 130 g von Kp. 117 bis 122° u. 93% Reingch.; nach mehrtägigem Trocknen 97%. Völlige Reinigung durch Dest. mit Kolonne; Kp. 121,2°. Auch mit Bzl. als Lösungsm. wurden 40—45% Crotylalkohol erhalten; das Bzl. wurde vor der Hydrolyse nicht entfernt. — Gleiche Red. von Citronellal u. Zimtaldehyd ergab 32% Citronellol, Kp. 222—224°, u. 68% Zimt-alkohol, Kp.<sub>0-8</sub> 133—142°. — Der Rk.-Mechanismus ist nicht eine einfache Anpassung an die CANNIZZAROSCHE Rk., wie MEERWEIN u. SCHMIDT annehmen, sondern komplizierter. (J. Amer. chem. Soc. 58. 100—02. Jan. 1936. Los Angeles [Calif.], Univ. u. Philadelphia [Penna.], Lab. von SHARP u. DOHME, Inc.)

LINDENBAUM.

**H. Shipley Fry und Kenneth L. Milstead, Die Einwirkung von Wasserstoffperoxyd auf einfache Kohlenstoffverbindungen. III. Glykolsäure.** (II. vgl. C. 1931. II. 982.) Bei der Einw. von H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> auf Glykolsäure in verd. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> bei 100° erfolgen nebeneinander die Rkk.:

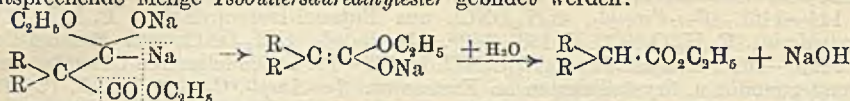


daneben zers. sich etwas H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> in H<sub>2</sub>O u. O<sub>2</sub>. Die Rkk. a) u. b) sind ihrerseits wieder aus Teirkk. zusammengesetzt. Das Mengenverhältnis HCO<sub>2</sub>H:H<sub>2</sub> ist stets größer als das der Rk. b) entsprechende Verhältnis 2:1. Mit zunehmender H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>-Konz. nimmt die Rk. a) an Umfang ab, c) nimmt zu, während b) nur kleine Schwankungen aufweist. Die Summe der nachgewiesenen Rk.-Prodd. entspricht genau den in die Rk. eingehenden Mengen Glykolsäure u. H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>. (J. Amer. chem. Soc. 57. 2269—72. Nov. 1935. Cincinnati [Ohio], Univ.)

OSTERTAG.

**F. Krollpfeiffer und A. Rosenberg, Über die Einwirkung von Alkalimetallen auf Dialkylmalonsäureester.** Vff. haben beobachtet, daß Dialkylmalonester mit Alkalimetallen reagieren, manche sogar stürmisch. Dimethylmalonsäurediäthylester reagiert

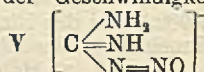
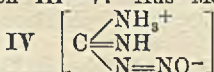
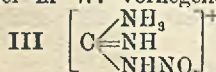
mit einer Suspension von Na oder K in Ä. sehr lebhaft, u. zwar unter Entw. von CO, was auf die Eliminierung eines CO<sub>2</sub>H hinwies. Vff. konnten in manchen Fällen rund 95% der für die quantitative Abspaltung von 1 CO<sub>2</sub>H berechneten CO-Menge feststellen. Bei Annahme des folgenden Rk.-Verlaufes mußte als weiteres Rk.-Prod. die entsprechende Menge *Isobuttersäureäthylester* gebildet werden:



Tatsächlich wurde dieser gefunden, aber in einer Menge von nur 36%. Diese Minderausbeute ist wohl teils durch weitere Umsetzungen des Isobuttersäureesters mit Na, teils durch seine hohe Flüchtigkeit bedingt. Hinzu kommt noch die Bldg. saurer Prodd. infolge Verseifung des Dimethylmalonesters. — Der *Diäthylmalonsäure-diäthylester* lieferte bei Umsetzung von 1 Mol. mit 2 Atomen Alkalimetall die besten Ausbeuten an *Diäthylsessigsäureäthylester*. Mit K war die Rk. nach Abklingen der ersten stürm. Einw. beendet, während mit Na die maximalen Ausbeuten erst nach ca. 6-std. Sieden in Ä. erreicht wurden. Mit K betrug die entwickelte CO-Menge nur ca. 1/3 der dem isolierten Diäthylsessigester entsprechenden; die Ausbeute an letzterem war ca. 30%. Mit Na wurden ca. 46% Diäthylsessigester u. 85% der entsprechenden CO-Menge isoliert. Hauptanteil der sauren Rk.-Prodd. war *Diäthylmalonsäuremonoäthylester*; durchschnittlich 14%; mit K mehr als mit Na. — *Dipropylmalonsäurediäthylester* lieferte mit 2 Atomen K nach 6-std. Kochen 11,6% CO u. 37,2% *Dipropylsessigsäureäthylester*, Kp.<sub>13</sub> 76—78°, mit Na dagegen 83,2% CO u. 61% des Essigesters. Aus den sauren Prodd.: *Dipropylmalonsäuremonoäthylester*, C<sub>11</sub>H<sub>20</sub>O<sub>4</sub>, Kp.<sub>3</sub> 135—136°, teilweise erstarrend, aus PAe., F. 43—44°; mit K viel mehr als mit Na. *Dipropylsessigsäure*, Kp.<sub>15</sub> 123—124,5°; *Chlorid*, Kp.<sub>14</sub> 68—69°; *Anilid*, C<sub>14</sub>H<sub>21</sub>ON, aus A., F. 102 bis 103°. — *Dibenzylmalonsäurediäthylester* lieferte mit K (6 Stdn.) 4,6% CO u. 32,5% *Dibenzylsessigsäureäthylester*, Kp.<sub>2</sub> 167—169°, mit Na 58% CO u. 38,1% des Essigesters. Aus den sauren Prodd. durch Dest. (CO<sub>2</sub>-Abspaltung): *Dibenzylsessigsäure*, aus PAe., F. 89—90°; mit K viel mehr als mit Na. — Der Rk.-Verlauf ist noch ungeklärt. Intermediäre Bldg. von Alkoholat ist kaum anzunehmen, da nach 6-std. Kochen von Diäthylmalonester mit einer äth. Suspension von C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>ONa 80% Ester unverändert zurückgewonnen wurden. Auch für die wesentlich geringere CO-Entw. bei den Verss. mit K kann noch keine Erklärung gegeben werden. Das Verf. kann für die bequeme Darst. von Dialkylsessigestern gelegentlich von Nutzen sein. — Die Verss. sind im Original ausführlich beschrieben. (Ber. dtsh. chem. Ges. 69. 465—70. 5/2. 1936. Gießen, Univ.)

LINDENBAUM.

V. J. Sabetta, David Himmelfarb und G. B. L. Smith, *Reduktion von Nitroguanidin*. II. *Darstellung und Eigenschaften von Nitrosoguanidin*. (I. vgl. C. 1932. I. 2708.) Durch Red. von Nitroguanidin (I) mit Zn in einer Lsg. von NH<sub>4</sub>Cl wurde Nitrosoguanidin (II) in befriedigender Ausbeute erhalten. Einige charakterist. Eigg. werden beschrieben. Viel KMnO<sub>4</sub> oxydiert in schwach saurer Lsg. zu Nitroguanidin, in stark sauren Lsgg. zu HNO<sub>3</sub> u. Guanidin. In alkal. Lsg. wird KMnO<sub>4</sub> zu MnO<sub>4</sub><sup>2-</sup> reduziert (Gasbldg.), durch weitere Red. Bldg. von Cyanamid sowie NO<sub>3</sub><sup>-</sup>. II ist ein Ampholyt; der isoelekt. Punkt liegt in der Nähe der Säurestufe 7. Annahme der drei in W. vorliegenden Formen III—V. Aus Messungen der Geschwindigkeits-



konstanten der Zers. in sauren, neutralen u. bas. Lsgg. wird auf monomolekulare bzw. pseudomonomolekulare Rkk. geschlossen. Abhängigkeit der Konstanten von der [H<sup>+</sup>] in saurer u. [OH<sup>-</sup>] in alkal. Lsg. Die Aktivierungsenergie sowohl in sauren wie bas. Lsgg. beträgt 19000 cal/Mol., während sie in neutraler Lsg. etwas höher sein dürfte. — 5 analyt. Methoden zur Best. von II werden beschrieben. Ausführliche Darst.-Methode im Original; Ausbeute 40—60%. (J. Amer. chem. Soc. 57. 2478—79. Dez. 1935. Brooklyn, N. Y., Polytechn. Inst., Dept. of Chem.)

G. P. WOLF.

Engene Lieber und G. B. L. Smith, *Reduktion von Nitroguanidin*. IV. *Darstellung von Nitrosoguanidin durch katalytische Hydrierung*. (Vgl. vorst. Ref.) Vff. erhalten durch katalyt. Red. von Nitroguanidin (I) ein Nitrosoguanidin (II) von gutem Reinheitsgrad. Sowohl bei Verwendung eines Pt-Katalysators nach ADAM („Org. Synth.“ 1 [1932]. 53), sowie des Ni-Katalysators nach RANEY (C. 1932. II. 1770)

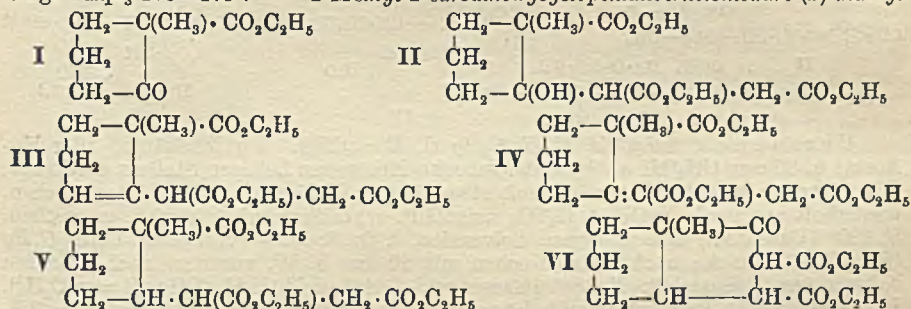
werden gute Ausbeuten erhalten. W., Methanol, A., Dioxan u. Bzl. wurden als Rk.-Medien untersucht. W. erwies sich als beste Fl. für den Katalysator nach ADAM. Methanol gab etwas höhere Absorptionsgeschwindigkeiten mit RANEY-Ni (45<sup>o</sup>/jg. Ausbeute). Optimale Temp. 25–30<sup>o</sup>. (J. Amer. chem. Soc. 57. 2479–80. Dez. 1935.)

G. P. WOLF.

**N. J. Demjanow** und **S. I. Schuikina**, *Das Verhalten des Cyclobutylamins zu Oxydationsmitteln*. Frühere Verss. zur Darst. von Cyclobutanon (I) (C. 1922. III. 1159) wurden fortgesetzt. Die Oxydation von Cyclobutylamin mittels CrO<sub>3</sub> bzw. Chromschwefelsäure gab nur geringe Mengen von I neben HCN, HNO<sub>2</sub> u. Bernsteinsäure (III); ähnlich, nur tiefgreifender, verlief die Umsetzung mit KMnO<sub>4</sub> u. Ozon, wobei in letzterem Falle auch CO<sub>2</sub> auftrat. Bei der O<sub>2</sub>-Oxydation des Cyclobutylamins in Ggw. von Naturkupfer C (vgl. TRAUBE u. SCHÖNEWALD, Ber. dtsh. chem. Ges. 39 [1906]. 178) wurden 18,6<sup>o</sup>/o I in Form des rohen Semicarbazons erhalten; daneben wurden NH<sub>3</sub>, III u. Cyclobutylketoxim (?) isoliert. Ein Ersatz des Cu durch OsO<sub>4</sub> führte schließlich zu einer Erhöhung der Ausbeute an I auf 25<sup>o</sup>/o. Bzgl. der allgemeinen Erörterungen über die Oxydation von Aminen u. der Schlüsse aus den obigen Verss. muß auf das Original verwiesen werden. (Chem. J. Ser. A. J. allg. Chem. [russ.: Chimitscheski Shurnal. Sser. A. Shurnal obschtschei Chimii] 5 (67). 1213–25. 1935. Moskau, Landwirtschaft. Akad. Timirjasew.)

BERSIN.

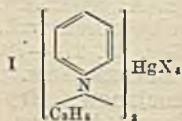
**P. C. Mitter** und **Dilip Kumar Banerji**, *Untersuchungen über miteinander verschmolzene Ringe*. I. (Vorl. Mitt.) Vff. haben folgende Synthese durchgeführt: Ungesätt. Ester C<sub>17</sub>H<sub>26</sub>O<sub>6</sub> (III oder IV). 46,5 g 2-Methylcyclopentanon-(1)-carbonsäure-(2)-äthylester (I), 104 g Brombernsteinsäurediäthylester, 35 g Zn-Wolle u. einen J-Krystall in 100 cem Bzl. bis zur beginnenden Rk. erwärmt, nach Abklingen der heftigen Rk. noch 20 Min. gekocht, mit verd. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> zers., mit W., verd. NaOH, W. gewaschen usw., Rohprod. (wohl etwas II enthaltend) in Bzl. mit P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 3 Stdn. gekocht usw. 34 g. Kp.<sub>3</sub> 176–178<sup>o</sup>. — 1-Methyl-1-carbäthoxycyclopentanbernsteinsäure-(2)-diäthyl-



ester (V), C<sub>17</sub>H<sub>26</sub>O<sub>6</sub>. Vorigen in absol. A. + PtO<sub>2</sub> bis zur ungefähren Absorption der berechneten H-Menge mit H geschüttelt. Kp.<sub>4</sub> 173–175<sup>o</sup>. — 7-Methyl-bicyclo-[0,3,3]-octanon-(1)-dicarbonsäure-(2,3)-diäthylester (VI), C<sub>15</sub>H<sub>22</sub>O<sub>6</sub>, 18 g V u. 2,6 g Na in 100 cem Bzl. bis zur Lsg. des Na gekocht (anfangs stürm. Rk., vom Bad entfernt), mit verd. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> zers., mit Soda gewaschen usw., Fraktion 150–178<sup>o</sup> (3 mm) gesammelt. 7 g. Mit alkoh. FeCl<sub>3</sub> dunkelviolett. Semicarbazon, C<sub>16</sub>H<sub>25</sub>O<sub>5</sub>N<sub>3</sub>, aus verd. A. Nadeln, F. 195<sup>o</sup>. — Freie Dicarbonsäure. Mit alkoh. KOH. Gummiartig, nicht krystallisierend. Semicarbazon, C<sub>12</sub>H<sub>17</sub>O<sub>5</sub>N<sub>3</sub>, aus A. Krystalle, Zers. 198–200<sup>o</sup>. (Ber. dtsh. chem. Ges. 69. 456–58. 5/2. 1936. Calcutta, Univ.)

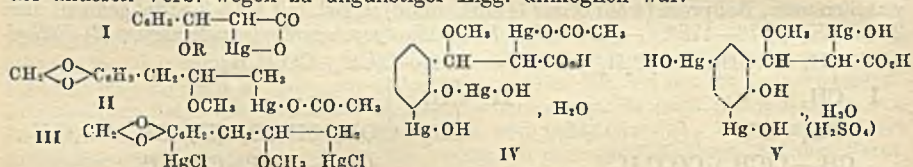
LINDENBAUM.

**A. N. Nessmejanow** und **R. Ch. Schatzkaja**, *Derivate von kernmercurierten Phenolallyläthern*. Während die Allylierung von Na-o-Chlormercuriphenolat o-Chlormercuriphenolallyläther, C<sub>3</sub>H<sub>5</sub>OC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>·HgCl, F. 89<sup>o</sup>, bzw. bei Anwendung von Allylchlorid statt Allylbromid o-Mercuridiphenolallyläther, (C<sub>3</sub>H<sub>5</sub>OC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>)<sub>2</sub>Hg, F. 59,5 bis 60,5<sup>o</sup>, gab, entsteht bei der Einw. von Allylhalogeniden auf eine Lsg. von o-Chlormercuriphenol in Pyridin bei –10<sup>o</sup> unter Lsg. der C–Hg-Bindung das krystallisierte Komplexsalz I, C<sub>16</sub>H<sub>20</sub>N<sub>2</sub>Br<sub>2</sub>Hg, F. 120,5–121,5<sup>o</sup>, das auch aus Allylbromid u. HgBr<sub>2</sub> in Pyridin erhalten wurde. Auffallend leicht gelang die Mercurierung zweier Phenolallyläther in saurer Lsg. ohne Anzeichen einer Addition des Hg an die Doppelbindung. So wurden in essigsaurer Lsg. durch Zugabe von HgO



erhalten der *p*-Chlormercuriphenolallyläther,  $C_6H_5OC_6H_4 \cdot HgCl$ , F. 101—101,5°, welcher durch Einw. von Na-Stannit den *p*-Mercuridiphenolallyläther,  $(C_6H_5OC_6H_4)_2Hg$ , F. 108,5 bis 110° liefert, u. Chlormercuri- $\beta$ -naphtholallyläther,  $C_{10}H_7OC_{10}H_7 \cdot HgCl$ . Beim Vers. der CLAISENSCHEN Umlagerung der kernmercurierten Phenolallyläther fand tiefgehende Zers. statt. — Es werden Bedenken bzgl. der Konst. einiger von BALBIANO (Ber. dtsh. chem. Ges. 42 [1909]. 1505) u. ADAMS, ROMAN u. SPERRY (C. 1923. I. 79) dargestellten Verb. geäußert. (Chem. J. Ser. A. J. allg. Chem. [russ.: Chimischeski Shurnal. Sser. A. Shurnal obschtschei Chimii] 5 (67). 1268—72. 1935. Moskau, Staats-Univ.) BERSIN.

**Karl Matejka**, *Mercurierung der Zimtsäure, des Safrols und Cumarins*. SCHRAUTH u. Mitarbeiter (Ber. dtsh. chem. Ges. 43 [1910]. 695. 44 [1911]. 1048) haben gefunden, daß Zimtsäureester mit Mercuriacetat in alkoh. Lsg. ( $CH_3OH$ ,  $C_2H_5OH$  usw.) reagieren, indem an die Doppelbindung die OR-Gruppe des Alkohols u. die Gruppe  $Hg \cdot O \cdot CO \cdot CH_3$  angelagert werden. Durch Verseifung dieser Verb. wurden die inneren Anhydride I erhalten. Vf. hat das Verf. präparativ dadurch wesentlich verbessert, daß er die Ester durch die Säure ersetzt hat. In den meisten Fällen erhält man schon nach 1-std. Kochen das Anhydrid I mit bis zu 95% Ausbeute. Bei Verwendung eines 2-wertigen Alkohols (Glykol) trat keine Kondensation, sondern Red. des Mercuri- zu Mercuracetat ein. Mercurierung der o-Nitrozimtsäure gelang nicht. — Safrol lieferte nach demselben Verf. die Verb. II u. III. Die kernständige Gruppe  $HgCl$  in III nimmt wahrscheinlich Stellung 2 ein. — Im Gegensatz zu den Angaben von SEN u. CHAKRAVARTI (C. 1930. I. 2244), nach welchen Cumarin weder in wss. noch in alkoh. Lsg. mercuriert werden kann, hat Vf. durch Einw. von Mercuriacetat in alkoh. Lsg. auf Cumarin 2 Verb. erhalten, welchen er mit Vorbehalt die Formeln IV u. V zuschreibt. Die für die eine Verb. gefundenen Werte stimmen mit Formel IV gut überein, während die Reindarst. der anderen Verb. wegen zu ungünstiger Eigg. unmöglich war.



**Versuche.** *Anhydrid*  $C_{10}H_{10}O_3Hg$  (I, R =  $CH_3$ ). 3 g Zimtsäure, 10 g Hg-Acetat u. 30 ccm  $CH_3OH$  ca.  $\frac{1}{2}$  Stde. gekocht, Nd. wegen heftigen Stoßens abfiltriert, Filtrat weiter gekocht, Gesamtd. mit etwas 10%ig. Essigsäure, dann W. gewaschen, wiederholt aus verd.  $NaOH + H_2SO_4$  umgefällt, schließlich mit etwas A. gewaschen. F. 190° (Gasentw.), unl. in organ. Solvenzien, l. in Soda. — *Anhydrid*  $C_{11}H_{12}O_3Hg$  (R =  $C_2H_5$ ). In A.; nach 2-std. Kochen mit 20 ccm h. W. versetzt, nach Erkalten Nd. wie vorst. behandelt. F. 186° (Gasentw.). — *Anhydrid*  $C_{13}H_{16}O_3Hg$  (R =  $n-C_4H_9$ ). In Butylalkohol. Reinigung durch Lösen in n.  $NaOH$ , Zugeben von Asbestwolle, Filtrieren usw. Weißes Pulver, F. 175—182° (Gasentw.). — *Anhydrid*  $C_{14}H_{18}O_3Hg$  (R =  $n-C_5H_{11}$ ). In Amylalkohol (W.-Bad, 2 Stdn.); nach Erkalten mit 70 ccm A. verd., dann wie vorst. Weißes Pulver, F. 114—131° (Gasentw.), unl. in Soda, ll. in A. — *Anhydrid*  $C_{25}H_{30}O_3Hg$  (R =  $n-C_{16}H_{33}$ ). In Cetylalkohol; Rohprod. in viel h. n.  $NaOH$  gel., mit W. verd., mit Kieselgur gereinigt usw. — Verb.  $C_{13}H_{16}O_5Hg$  (II). 10 g Safrol, 32 g Hg-Acetat u. 40 ccm  $CH_3OH$  2 Stdn. gekocht, 100 ccm h. W. zugesetzt, nach Erkalten gelbes Öl abgetrennt, mit essigsäurem W. u. PAe. gewaschen, über  $MgSO_4$  getrocknet, in Ä. gel. usw. Aus wss. A. weiße, weiche Nadeln, F. 155°. — Verb.  $C_{11}H_{12}O_3Cl_2Hg_2$  (III). 10 g Safrol, 65 g Hg-Acetat u. 60 ccm  $CH_3OH$  2 Stdn. gekocht, mit 100 ccm W. verd., mit  $NaCl$ -Lsg. gefällt, Nd. mit essigsäurem W., A. u. Ä. gewaschen, wiederholt aus  $NaOH + HCl$  umgefällt. F. 150—160°. — Verb.  $C_{12}H_{16}O_5Hg_2$  (IV). 10 g Cumarin, 45 g Hg-Acetat u. 40 ccm A. 2 Stdn. gekocht, nach Stehen über Nacht Krystalle abfiltriert u. mit A. gewaschen. Farblos, beim Erhitzen verkohlend, unl. Wird durch  $NaOH$  sofort unter Bldg. von  $HgO$  zers. (Gruppe  $-O \cdot Hg \cdot OH$ ). — Verb. V. Filtrat von IV mit W. gefällt, Nd. mit essigsäurem W. u. A. gewaschen. Schwach beigefarbig, beim Erhitzen verkohlend, ll. in n.  $NaOH$  (gelb), durch verd.  $H_2SO_4$  unverändert, aber stark kolloid fällbar. (Ber. dtsh. chem. Ges. 69. 274—78. 5/2. 1936. Oxford, Univ.) LINDENBAUM.

**R. Ch. Freidlina, A. A. Kotscheschkow und A. N. Nessmejanow**, *Arylierung von Organoquecksilberhydroxyden mittels organischer Verbindungen des Zinns*,



des Antimons und des Bors. (Vgl. C. 1934. I. 3152. 1935. II. 43.) Die neue Methode der Darst. *unsymmetr. Organoquecksilberverb.* beruht auf der Einw. von Organometallverb., insbesondere  $R_3SnCl_2$ ,  $R_3SnCl_2$ ,  $RSbO$ ,  $RB(OH)_2$ , in alkoh.-alkal. Lsg. bei 80° auf Organoquecksilbersalze  $RHgX$ ; sie zeichnet sich durch verschiedene Vorzüge gegenüber anderen Verff. aus. Neu dargestellt wurden: *Methyl- $\alpha$ -naphthylquecksilber*,  $CH_3HgC_{10}H_7$ , F. 86—88°, aus  $CH_3HgJ$  u. ( $\alpha$ - $C_{10}H_7$ ) $_2SnCl_2$ ; *Phenyl-p-nitrophenylquecksilber*,  $NO_2C_6H_4HgC_6H_5$ , F. 144—145°, aus  $p$ - $NO_2C_6H_4HgCl$  u.  $(C_6H_5)_2SnCl_2$ ; *Phenyl-m-nitrophenylquecksilber*,  $NO_2C_6H_4HgC_6H_5$ , F. 113—116°, aus  $m$ - $NO_2C_6H_4HgCl$  u.  $(C_6H_5)_2SnCl_2$  bzw.  $C_6H_5SnCl_2$ ; *p-Chlorphenylbenzylquecksilber*,  $ClC_6H_4HgCH_2C_6H_5$ , F. 104—108°, aus  $C_6H_5CH_2HgCl$  u.  $p$ - $ClC_6H_4SbO$ . Analog wurden das *Methylphenylquecksilber* aus  $CH_3HgJ$  u.  $C_6H_5B(OH)_2$  u. das *Athylphenylquecksilber* aus  $C_2H_5HgBr$  u.  $(C_6H_5)_2SnCl_2$  dargestellt. Die Umsetzung der neuen Verb. mit  $HCl$  nach dem Verf. von KHARASCH verlief quantitativ nach:  $RHgR' + HCl \rightarrow RHgCl + R'H$ . (Chem. J. Ser. A. J. allg. Chem. [russ.: Chimitscheski Shurnal. Sser. A. Shurnal obschtschei Chimii] 5 (67). 1171—75. 1935. Moskau, Univ.)

BERSIN.

**K. A. Kotscheschkow und M. M. Nadj**, *o- und p-Tolylstannonsäuren*. Die analog dem *Phenyltrichlorstannan* nach einem früher beschriebenen Verf. (C. 1929. I. 2528) dargestellten *Tolylverb.*  $ArSnX_3$  sind schwere Fl., die an der Luft rauchen u. kristallin. *Hydrate* bilden. In k. W. sind sie glatt l., die Lsgg. reagieren stark sauer. Beim Erwärmen tritt Hydrolyse ein. Mit wss.  $NH_3$  bilden sich die amorphen *Tolylstannonsäuren*, die unl. im überschüssigen Fällungsmittel sind. Die auf Zusatz starker Alkalien gebildeten Ndd. lösen sich im Überschuß des Fällungsmittels. Einzelne Beobachtungen bei der Darst. sowie die Entfärbungsgeschwindigkeit von  $Br_2$  (nach:  $ArSnX_3 + Br_2 \rightarrow ArBr + SnX_3Br$ ) führten zu folgender Reihenfolge der relativen Bindungsfestigkeit der Aryle:  $p$ -Tolyl >  $o$ -Tolyl > Phenyl. In Übereinstimmung mit der Zus. der erhaltenen *Pyridinadditionsverb.*  $CH_3C_6H_4SnCl_3 \cdot 2Py$  ergibt sich, wie auch sonst bei zinnorgan. Verb., die Koordinationszahl des Sn zu 6. Mit  $HgCl_2$  in alkoh. u. alkal. Lsg. reagieren die Tolylverb.  $ArSnX_3$ , aber auch  $Ar_2SnX_2$ , nach: 1.  $ArSnX_3 + HgCl_2 \rightarrow ArHgCl + SnX_3Cl$  oder 2.  $2 ArSnOOK + 2 KOH + HgO \rightarrow Ar_2Hg + 2 Sn(=O)(OK)_2 + H_2O$ . Aus den  $o$ - u.  $p$ -Tolyltrichlorstannanen wurden die entsprechenden *Stannonsäuren* erhalten. Es sind amorphe, unschmelzbare, in organ. Lösungsm. l. Pulver. Ihr amphoterer Charakter äußert sich in der Löslichkeit in Alkali u. Säure, wobei mit  $HCl$  wieder die Trichloride gebildet werden. In W. sind sie unl. Die  $Ag$ -,  $Hg$ -,  $Ba$ - u.  $Ca$ -Salze sind in wss. A. l. Die Oxydation der *o-Tolylstannonsäure* mittels  $KMnO_4$  führt zu einer tiefgreifenden Zerstörung des Moleküls; die Rk.-Prodd. der Umsetzung mit  $K_3Fe(CN)_6$  in alkal. Lsg. waren Zinnsäure, Toluol,  $o$ -Tolunitril u. Spuren Isonitril.

Versuche. *Di-p-tolylchlorstannan*,  $C_{14}H_{14}SnCl_2$ , F. 49—50°. — *Di-o-tolylchlorstannan*,  $C_{14}H_{14}SnCl_2$ , F. 49—50°. — *p-Tolyltrichlorstannan*,  $CH_3C_6H_4SnCl_3$ , Kp.<sub>23</sub> 157°, D.<sub>20</sub> 1,7512. Daraus mit  $KOH$  *p-Tolylstannonsäure*,  $CH_3C_6H_4SnOOH$ . — *o-Tolyltrichlorstannan*,  $CH_3C_6H_4SnCl_3$ , Kp.<sub>20</sub> 157—158°, D.<sub>20</sub> 1,7719. Daraus mit  $KOH$  *o-Tolylstannonsäure*,  $CH_3C_6H_4SnOOH$ , mit  $H_2S$  das *Sulfid*,  $(o-CH_3C_6H_4SnS)_2S$ , mit Pyridin die *Additionsverb.*  $CH_3C_6H_4SnCl_3 \cdot 2Py$ . (Chem. J. Ser. A. J. allg. Chem. [russ.: Chimitscheski Shurnal. Sser. A. Shurnal obschtschei Chimii] 5 (67). 1158—67. 1935. Moskau, I. Univ.)

BERSIN.

**Giuseppe Oddo und Erasmo Deleo**, *Neue Methoden zur Darstellung von Hydroxamsäuren*. Vff. haben beobachtet, daß *Hydroxamsäuren* sich sofort bilden, wenn ein in W. l. Aldehyd mit 1 Mol. einer wss.-alkal. Lsg. von Hydroxylamin u. dann mit Perhydrol behandelt wird. Die Löslichkeit des Aldehyds in W. ist Bedingung zum Gelingen der Rk. Wahrscheinlich addiert der Aldehyd zuerst Hydroxylamin, u. das Additionsprod. wird durch Perhydrol zur Hydroxamsäure oxydiert. Alle Aldehyde, die fähig sind, ein wenn auch unbeständiges Additionsprod. mit W. zu liefern, tun dies auch mit freiem Hydroxylamin, u. das entstandene Additionsprod. wird zur Hydroxamsäure oxydiert. — *Formhydroxamsäure* (bzw. *Formhydroximsäure*),  $HC(OH):NOH$ , aus *Formalin*, *Hydroxylaminhydrochlorid* u. *Perhydrol*. Die erhaltene Lsg. zeigt die Rkk. der Hydroxamsäuren. Beim Ansäuern, Behandeln mit  $K$ -Acetat u. Zusatz von  $Cu$ -Acetat fällt ein grüner Nd. der bas.  $Cu$ -Verb. aus,  $HC(OH):N \cdot O \cdot CuOH$ ; schm. nicht bis 270°, bei 220° erfolgt heftige Gasentw. — *Acethydroxamsäure*,  $CH_3 \cdot C(OH):NOH$ , aus *Acetaldehyd*, *Hydroxylaminhydrochlorid* u. *Perhydrol*. *Cu-Salz*,  $CH_3 \cdot C(O):N \cdot O \cdot Cu$ , grünes Pulver aus prismat. Blättchen, die bei 270° etwas zu-

sammensintern, ohne sich zu zers. oder zu schmelzen. Nach Ausfällen des Cu mit einem Schwefelwasserstoffstrom wird *Acetylhydroxamsäure* erhalten, F. 87—88°, Zers. bei 98 bis 100°. — *Propionhydroxamsäure*,  $\text{CH}_3 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{C}(\text{OH}) : \text{NOH}$ , aus *Propionaldehyd*, *Hydroxylaminhydrochlorid* u. *Perhydrol*. Ölig. MIOLATI hatte die Verb. krystallin mit dem F. 85° erhalten. *Cu-Salz*,  $\text{CH}_3 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{C}(\text{O}) : \text{N} \cdot \text{O} \cdot \text{Cu}$ , liefert nach Entfernung

des Cu die *Hydroxamsäure*. — *Butyrylhydroxamsäure*,  $\text{CH}_3 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{C}(\text{OH}) : \text{NOH}$ , aus *Butyraldehyd*, *Hydroxylaminhydrochlorid* u. *Perhydrol*. Die Rk. erfolgt hier viel langsamer als in den vorhergehenden Fällen. *Cu-Salz*,  $\text{C}_3\text{H}_7 \cdot \text{C}(\text{O}) : \text{N} \cdot \text{O} \cdot \text{Cu}$ , grün. —

Bei der Einw. von Hydroxylamin auf *Chloralhydrat* u. K-Carbonat entsteht das *Additionsprod.*,  $\text{CCl}_3 \cdot \text{CH}(\text{OH}) \cdot \text{NH} \cdot \text{OH}$ , Öl. Die Verb. spaltet sich schnell in *Chloroform* u. *Formhydroxamsäure*, deren *Cu-Salz* analysiert wurde. — Bei der Einw. von Hydroxylaminhydrochlorid auf das *Hydrat des Dichloroacetaldehyds* (+ wasserfreier Soda) entsteht das *Additionsprod. des Aldehyds mit Hydroxylamin*,  $\text{CHCl}_2 \cdot \text{CH}(\text{OH}) \cdot \text{NH} \cdot \text{OH}$ . Dunkelrote Fl., die im Exsiccator zu einer gummiartigen M. erstarrt. Bei der Analyse ergibt sich, daß die Verb. sofort 1 Mol. HCl verloren hat und in *Monochloroacetylhydroxamsäure*,  $\text{CH}_2\text{Cl} \cdot \text{C}(\text{OH}) : \text{NOH}$ , übergegangen ist. Bei der Darst. des *Cu-Salzes* wird die Verb. gespalten, u. es entsteht das *Cu-Salz der Formhydroxamsäure*. — Es gelang, das *Additionsprod. des Acetaldehyds mit Hydroxylamin* zu erhalten. Eine konz. Hydroxylaminlsg. wurde in eine konz. wss. Lsg. von frisch dest. *Acetaldehyd* eingegossen. Die erhaltene alkal. Lsg. wurde mit A. ausgeschüttelt u. lieferte das *Additionsprod.*,  $\text{CH}_3 \cdot \text{CH}(\text{OH}) \cdot \text{NH} \cdot \text{OH}$ , das sich langsam in W. u. *Acetaldoxim* spaltet. Bei der Einw. von *Perhydrol* auf das *Additionsprod.* werden sofort die Rkk. auf *Hydroxamsäuren* erhalten. (Ber. dtsh. chem. Ges. 69. 287—94. 5/2. 1936. Palermo, Univ.)

FIEDLER.

**Giuseppe Oddo und Erasmo Deleo**, *Additionsprodukte von Aldehyden mit dem Dinatriumsalz des Nitrohydroxylamins und mit der Benzolsulphhydroxamsäure; über die Nichtexistenz des Nitrosyls von A. Angeli*. Vf. prüfen die Hypothese von ANGELI, daß bei Einw. des *Dinatriumsalzes des Nitrohydroxylamins* u. der *Benzolsulphhydroxamsäure* auf Aldehyde zunächst aus den beiden Reagenzien das *Nitrosyl*:  $\text{NOH} \cdot \text{OHN}$  oder  $\text{HN}(\text{OH})_2$  in Freiheit gesetzt wird, das sich dann an den Aldehyd zur Bldg. der *Hydroxamsäure* addiert. Vf. finden, daß sich die *Benzolsulphhydroxamsäure* an den Aldehyd addiert u. durch Zers. des *Additionsprod.* die *Hydroxamsäure* entsteht. Ebenfalls mit dem *Dinatriumsalz des Nitrohydroxylamins* bildet sich ein *Additionsprod.*, das sich dann mit W. zers. Die Hypothese von ANGELI ist demnach aufzugeben. — *Additionsprod. aus Chloral u. Benzolsulphhydroxamsäure*,  $\text{CCl}_3 \cdot \text{CH}(\text{OH}) \cdot \text{N}(\text{OH}) \cdot \text{SO}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_5 + \frac{1}{2} \text{H}_2\text{O}$ , aus *Chloralhydrat* u. *Benzolsulphhydroxamsäure* unter Eiskühlung. Farblose hygroskop. Blättchen, deren F. nicht bestimmt werden konnte. Das *Prod.* zers. sich schnell u. gibt dann die charakterist. Rkk. der *Hydroxamsäuren*. — *Additionsprod. aus Anisaldehyd u. Benzolsulphhydroxamsäure*,  $\text{CH}_3 \cdot \text{O} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CH}(\text{OH}) \cdot \text{N}(\text{OH}) \cdot \text{SO}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_5 + \text{H}_2\text{O}$ , aus *Anisaldehyd* u. *Benzolsulphhydroxamsäure* unter Eiskühlung. Krystalline gelbliche Blättchen, F. 153—154°. Nach dem Kochen mit Alkalien gibt die Verb. die charakterist. Rkk. auf *Hydroxamsäuren*. — *Additionsprod. von Acetaldehyd mit dem Dinatriumsalz des Nitrohydroxylamins*,  $\text{C}_2\text{H}_4\text{O}_6\text{N}_4\text{Na}_4 = \text{CH}_3 \cdot \text{C}(\text{OH}) : \text{N}(:\text{NO}_2\text{Na}) \cdot \text{ONa}, \text{N}(:\text{NO}_2\text{Na}) \cdot \text{ONa}$ , aus *Acetaldehyd* u. dem *Dinatriumsalz des Nitrohydroxylamins* unter Eiskühlung. Das *Prod.* zers. sich schnell u. gibt dann die Rkk. der *Hydroxamsäuren*. — *Additionsprod. aus Propionaldehyd u. dem Dinatriumsalz des Nitrohydroxylamins*,  $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_{11}\text{N}_6\text{Na}_6 = [\text{C}_2\text{H}_5 \cdot \text{C}(\text{OH}) : \text{N}(:\text{NO}_2\text{Na}) \cdot \text{ONa}]_2, \text{N}(:\text{NO}_2 \cdot \text{Na}) \cdot \text{ONa}$ , aus *Propionaldehyd* u. dem *Dinatriumsalz des Nitrohydroxylamins*. Durch W. wird das *Prod.* zers. u. gibt die Rkk. der *Hydroxamsäuren*. (Ber. dtsh. chem. Ges. 69. 294—98. 5/2. 1936. Palermo, Univ.)

FIEDLER.

**S. Schuster**, *Über die Reaktion der Disulfidverbindungen einiger aromatischer Aldehyde mit Kaliumcyanid*. Vf. hat gefunden, daß sich bei dieser Rk. neben den  $\alpha$ -Oxynitrilen in manchen Fällen noch andere Prodd. bilden. — Trägt man 10 g *Benzaldehyddisulfid* allmählich in Lsg. von 10 g KCN in 30 cm W. ein, so scheidet sich außer öligem *Mandelsäurenitril* an der Trennungsfläche der beiden Fl. ein gelbes, krystallines *Prod.* ab. Man gießt nach 24 Stdn. die wss. Schicht ab u. nimmt mit Ä. auf, welcher fast nur das Nitril löst. Ausbeute 12%. Aus A. (fraktioniert) gelbe Krystalle, F. 196°. Besitzt nach Analysen u. Mol.-Gew.-Best. die Rohformel  $\text{C}_{15}\text{H}_{13}\text{O}_2\text{N}$  u. demnach die Konst.  $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CH} : \text{N} \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}(\text{OH}) \cdot \text{C}_6\text{H}_5$ . Ist schon von FISCHER (1896) aus *Mandelsäurenitril* u. *Benzaldehyd* in Ä. + HCl-Gas dargestellt worden. Vielleicht

wird das Nitril zum Amid hydratisiert, welches sich mit Benzaldehyd unter H<sub>2</sub>O-Austritt kondensiert. — *Acetylderiv.*, C<sub>17</sub>H<sub>15</sub>O<sub>3</sub>N. Mit Acetanhydrid in sd. Ä. (1 Stde.). Gelb, kristallin, F. (bloc) 121°. — Verb. C<sub>15</sub>H<sub>12</sub>ONCl. Aus C<sub>15</sub>H<sub>13</sub>O<sub>2</sub>N in Ä. mit HCl-Gas. Hellgelb, kristallin, F. 164°. Wird durch Alkalien in 2,4-Diphenyloxazol umgewandelt. — *Anisaldehyddisulfid* liefert in ähnlicher Weise eine Verb. C<sub>25</sub>H<sub>24</sub>O<sub>6</sub>N<sub>2</sub>, aus Bzl. mkr. gelbe Nadeln, F. (bloc) 154°, deren Konst. nicht ermittelt werden konnte. Ließ sich nicht acetylieren u. gab mit HCl ein Harz. (J. Pharm. Chim. [8] 23 (128). 142—45. 1/2. 1936. Paris, Fac. de Pharm.)

LINDENBAUM.

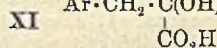
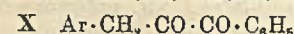
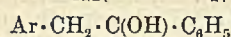
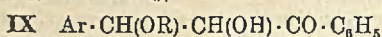
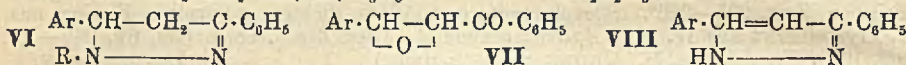
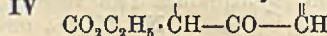
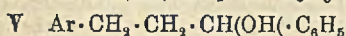
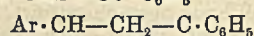
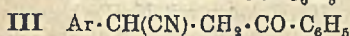
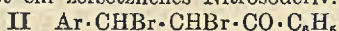
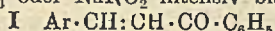
**Hugo Bauer und Eduard Strauss**, *Zur Jodierung des Nitrotyrosins*. (Vgl. C. 1935. II. 1708.) Vff. haben l. c. berichtet, daß die Einführung von J in den Kern des 3-Nitrotyrosins mit den bisher angewandten Verff., besonders in alkal. Lsg., nicht möglich ist. Sie haben aber nun gefunden, daß es mit JCl in salzsaurer Lsg. gelingt, sowohl in das Tyrosin wie in dessen 3-Nitroderiv. J einzuführen u. so zum 3,5-Dijod- u. 3-Nitro-5-jodtyrosin zu gelangen. — Die Jodierung des Histidins gelang nach diesem Verf. nicht. Nach Entfernung des JCl bzw. J durch SO<sub>2</sub> verfärbte sich die salzsaurer Lsg. allmählich (rascher nach Alkalisierung) bis zu tiefem Violett. Es liegt wohl KNOOPSCHE Rk. (mit J statt Br) vor (vgl. dazu KAPELER-ADLER, C. 1935. I. 278). — 3,5-Dijodtyrosin. 1,81 g l-Tyrosin in 20 cem n. HCl u. 200 cem W. gel., bei 10° aus einer mit CaCl<sub>2</sub>-Rohr verschlossenen u. auf ca. 40° erwärmten Vorlage 3,25 g JCl langsam eingesaugt, nach 1 Stde. mit n. NaOH abgestumpft, von „Melanin“ filtriert, mit SO<sub>2</sub> versetzt u. eingeeignet. Aus W. (Kohle) farblose Nadelchen, Zers. 194°. 1,7 g. — 3-Nitro-5-jodtyrosin, C<sub>9</sub>H<sub>9</sub>O<sub>3</sub>N<sub>2</sub>J. 2,5 g 3-Nitrotyrosinhydrochlorid in 15 cem W. gel., 2 g JCl wie oben eingeführt, nach 3-std. Stehen bei 10° Halogen mit NaHSO<sub>3</sub> entfernt, Filtrat mit wenig konz. HCl versetzt, ausgefallenes Hydrochlorid (goldgelbe, derbe Prismen) in wenig 2-n. NaOH gel., mit 2-n. Essigsäure gefällt. Aus W. derbe, gelbe Prismen, Zers. 225—226°. *Phosphorwolframat* fällt in dichten, goldgelben Flocken aus u. kristallisiert aus W. rot. *Ag-Salz* orangefrot. (Ber. dtsh. chem. Ges. 69. 245—46. 5/2. 1936. Frankfurt a. M., GEORG SPEYER-Haus.)

LINDENBAUM.

**R. P. Dodwadmath und T. S. Wheeler**, *Studien in der Chemie von Chalkonen und Chalkonoxyden*. I. *Phenyl-[3,4-methylendioxystryryl]-keton*. Vff. untersuchen, inwieweit die Rk.-Fähigkeit von Chalkonen u. Chalkonoxyden durch Ringsubstituenten beeinflusst wird. —  $\alpha$ -Benzoyl- $\beta$ -[3,4-methylendioxyphenyl]- $\alpha,\beta$ -dibromäthan (nach II), C<sub>16</sub>H<sub>12</sub>O<sub>3</sub>Br<sub>2</sub>. Aus Phenyl-[3,4-methylendioxystryryl]-keton (nach I) u. 1 Mol. Br in CCl<sub>4</sub>. Vgl. BAUER u. WERNER (C. 1923. I. 193). Liefert mit KJ in h. Aceton I zurück. —  $\alpha$ -Benzoyl- $\alpha$ -brom- $\beta$ -äthoxy- $\beta$ -[3,4-methylendioxyphenyl]-äthan, C<sub>16</sub>H<sub>17</sub>O<sub>4</sub>Br. Durch Kochen von II mit A. (15 Min.). Weiße Prismen, F. 143—144°. Daß das zum CO  $\beta$ -ständige Br ausgetauscht wird, folgt aus den Unters. von DUFRAISSE (C. 1922. III. 1290 u. früher). —  $\alpha$ -Benzoyl- $\alpha$ -brom- $\beta$ -methoxy- $\beta$ -[3,4-methylendioxyphenyl]-äthan, C<sub>17</sub>H<sub>15</sub>O<sub>4</sub>Br. Analog. Aus CH<sub>3</sub>OH Nadeln, F. 115—116°. —  $\alpha$ -Benzoyl- $\beta$ -[3,4-methylendioxy-6-bromphenyl]- $\alpha,\beta$ -dibromäthan (nach II), C<sub>16</sub>H<sub>11</sub>O<sub>3</sub>Br<sub>3</sub>. Aus I u. 2 Mol. Br in Eg. bei 100°. Aus Bzl.-Päc. Nadeln, F. 174—175°. —  $\alpha$ -Benzoyl- $\alpha$ -brom- $\beta$ -äthoxy- $\beta$ -[3,4-methylendioxy-6-bromphenyl]-äthan, C<sub>18</sub>H<sub>16</sub>O<sub>4</sub>Br<sub>2</sub>. Wie oben. Aus A. Nadeln, F. 126—127°. —  $\alpha$ -Benzoyl- $\alpha$ -brom- $\beta$ -methoxy- $\beta$ -[3,4-methylendioxy-6-bromphenyl]-äthan, C<sub>17</sub>H<sub>11</sub>O<sub>4</sub>Br<sub>2</sub>, aus CH<sub>3</sub>OH Prismen, F. 131—132°. — Phenyl-[3,4-methylendioxy-6-bromstryryl]-keton (nach I), C<sub>16</sub>H<sub>11</sub>O<sub>3</sub>Br. 1. Aus II in Aceton mit KJ (in wenig W. u. Aceton) bei 90—100°. 2. Aus 6-Brompiperonal, Acetophenon u. etwas 10<sup>0</sup>/ig. NaOH in sd. A. (15 Min.). Aus A.-Aceton Nadeln, F. 146—147°. —  $\alpha$ -Benzoyl- $\alpha$ -chlor- $\beta$ -äthoxy- $\beta$ -[3,4-methylendioxyphenyl]-äthan, C<sub>18</sub>H<sub>17</sub>O<sub>4</sub>Cl. In die Eg.-Lsg. von I 1 Mol. Cl geleitet, klebriges, aus inerten Lösungsm. nicht umkristallisierbares Prod. aus A. (Kohle) umkristallisiert. Nadeln, F. 118—119°. —  $\alpha$ -Benzoyl- $\beta$ -[3,4-methylendioxy-6-chlorphenyl]- $\alpha,\beta$ -dichloräthan, C<sub>16</sub>H<sub>11</sub>O<sub>3</sub>Cl<sub>3</sub>. Aus I in Eg. mit 2 Mol. Cl (über Nacht). Aus Bzl.-Päc. Krystalle, F. 127—128°. —  $\alpha$ -[3,4-Methylendioxyphenyl]- $\beta$ -benzoylpropionitril (nach III), C<sub>17</sub>H<sub>13</sub>O<sub>3</sub>N. II u. KCN in CH<sub>3</sub>OH oder A. 3 Stdn. gekocht, 24 Stdn. auf 0° gehalten. Aus A. (Kohle) Platten, F. 132—133°. —  $\alpha$ -[3,4-Methylendioxyphenyl]- $\beta$ -benzoylpropionsäure, C<sub>17</sub>H<sub>14</sub>O<sub>5</sub>. III mit 10<sup>0</sup>/ig. NaOH u. A. 8 Stdn. auf 100° erhitzt, Filtrat mit HCl gefällt. Aus Bzl. Krystalle, F. 143—144°. —  $\alpha$ -Phenyl- $\beta$ -benzoylpropionitril (nach III), C<sub>16</sub>H<sub>13</sub>ON. 1. Aus  $\alpha$ -Benzoyl- $\beta$ -phenyl- $\alpha,\beta$ -dibromäthan (nach II) wie oben. 2. Aus Benzylidenacetophenon u. HCN nach HANN u. LAPWORTH (J. chem. Soc. London 85 [1904]. 1359). F. 126—127°. —  $\alpha$ -Phenyl- $\beta$ -benzoylpropionsäure, C<sub>16</sub>H<sub>14</sub>O<sub>5</sub>. Aus vorigem wie oben. F. 152—153°. Vgl. l. c. —  $\alpha$ -Benzoyl- $\beta$ -[3,4-methylendioxy-6-nitrophenyl]- $\alpha,\beta$ -dibromäthan (nach II), C<sub>18</sub>H<sub>11</sub>O<sub>5</sub>NBr<sub>2</sub>. Aus

214\*

*Phenyl*-[3,4-methylendioxy-6-nitrostyryl]-keton (nach I) u. Br wie oben. Aus Bzl.-Toluol hellgelbe Nadeln, F. 174—175°. Liefert mit KJ wie oben das Nitro-I zurück, reagiert aber weder mit weiterem Br noch mit A. —  $\alpha$ -Benzoyl- $\beta$ -[3,4-methylendioxy-6-nitrophenyl]- $\alpha,\beta$ -dichloräthan, C<sub>16</sub>H<sub>11</sub>O<sub>5</sub>NCl<sub>2</sub>. Aus Nitro-I in Eg. mit Cl; mit W. gefällt, klebriges Prod. mit NaHCO<sub>3</sub>-Lsg. behandelt. Aus Bzl.-Pae. (Kohle) hellgelbe Krystalle, F. 151—152°. — 2-[3',4'-Methylendioxyphenyl]-4-phenylcyclohexen-(4)-on-(6)-carbonsäure-(1)-äthylester (nach IV), C<sub>22</sub>H<sub>20</sub>O<sub>5</sub>. I mit Acetessigester u. C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>ONa in absol. A. 3 Stdn. gekocht. Aus A.-Aceton Nadeln, F. 151—152°. Das Nitrochalkon gab diese Rk. nicht. —  $\alpha$ -Phenyl- $\gamma$ -[3,4-methylendioxyphenyl]-propylalkohol (nach V), C<sub>16</sub>H<sub>16</sub>O<sub>3</sub>. Durch Hydrierung von I in A. + PdCl<sub>2</sub>-Lsg. u. Gummi arabicum bei 60 bis 65°. Aus verd. A., F. 95—96°. Das Nitrochalkon konnte nicht reduziert werden. — 3-Phenyl-5-[3',4'-methylendioxyphenyl]-pyrazolin (nach VI; R = H). Aus I u. N<sub>2</sub>H<sub>4</sub>-Hydrat in A. bei 80°. Weiße, zersetzliche Nadeln. Hydrochlorid, C<sub>16</sub>H<sub>16</sub>O<sub>3</sub>N<sub>2</sub>Cl, rötlichbraune Nadeln, F. 197—198°. Pikral, C<sub>22</sub>H<sub>17</sub>O<sub>3</sub>N<sub>5</sub>, aus A. gelbe Platten, F. 185 bis 186°. Acetylderiv., C<sub>18</sub>H<sub>16</sub>O<sub>3</sub>N<sub>2</sub>, aus A. Nadeln, F. 153—154°. VI gibt zwar in konz. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> mit FeCl<sub>3</sub> oder NaNO<sub>2</sub> keine Färbung, entwickelt aber mit Na-Amalgam kein NH<sub>3</sub>. Letzteres u. der bas. Charakter sprechen für die Pyrazolin-, nicht für die Hydrarazonstruktur. — 1,3-Diphenyl-5-[3',4'-methylendioxyphenyl]-pyrazolin (nach VI; R = C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>), C<sub>22</sub>H<sub>18</sub>O<sub>3</sub>N<sub>2</sub>. Aus I u. Phenylhydrazin in Eg. bei 90—100° (15 Min.). Aus A. weiße Büschel, F. 129—130°. Lsg. in Chlf. oder Bzl. fluoresciert blau. In konz. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> mit FeCl<sub>3</sub> oder NaNO<sub>2</sub> intensiv blau. Gibt ein zersetzliches Nitrosodriv.



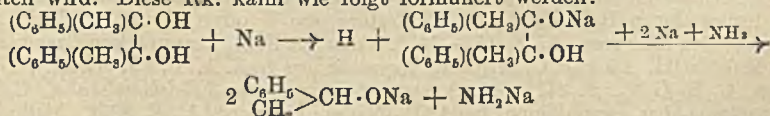
Zu den folgenden Umsetzungen vgl. BAKER u. ROBINSON (C. 1932. II. 1450). — *Phenyl*-[3,4-methylendioxystryryl]-ketonoxyd (nach VII), C<sub>16</sub>H<sub>12</sub>O<sub>4</sub>. 20 g I in w. Gemisch von 250 ccm CH<sub>3</sub>OH oder A. u. 150 ccm Aceton gel., auf 40° gekühlt, schnell 120 ccm 6%/ig. H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> u. 20 ccm 10%/ig. NaOH zugegeben u. ca. 15 Min. geschüttelt, eventuell gekühlt. Aus A.-Aceton Nadeln, F. 99—100°. — *Hydrazon*, C<sub>16</sub>H<sub>14</sub>O<sub>3</sub>N<sub>2</sub>. Durch kurzes Kochen mit N<sub>2</sub>H<sub>4</sub>-Hydrat in A. Aus A. Krystalle, F. 173—174°. — 3-Phenyl-5-[3',4'-methylendioxyphenyl]-pyrazol (nach VIII), C<sub>16</sub>H<sub>10</sub>O<sub>3</sub>N<sub>2</sub>. Durch Kochen des vorigen mit alkoh. C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>ONa-Lsg. oder mit Acetanhydrid. Aus A. Nadeln, F. 194 bis 195°. —  $\alpha$ -Benzoyl- $\alpha$ -oxy- $\beta$ -methoxy- $\beta$ -[3,4-methylendioxyphenyl]-äthan (nach IX; R = CH<sub>3</sub>), C<sub>17</sub>H<sub>16</sub>O<sub>5</sub>. VII in CH<sub>3</sub>OH mit konz. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> bei 40° bis zur Lsg. geschüttelt u. im Eisschrank krystallisieren gelassen, Nadeln mit W. u. A. gewaschen. F. 117 bis 118°. —  $\alpha$ -Benzoyl- $\alpha$ -oxy- $\beta$ -äthoxy- $\beta$ -[3,4-methylendioxyphenyl]-äthan (nach IX; R = C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>), C<sub>18</sub>H<sub>18</sub>O<sub>5</sub>. Analog; schließl. mit W. verd. Aus A. (Kohle) Prismen, F. 93—94°. — *Phenyl*-[3,4-methylendioxybenzyl]-diketon (nach X), C<sub>16</sub>H<sub>12</sub>O<sub>4</sub>. 1. IX (R = CH<sub>3</sub>) in Eg. mit Na-Acetat 2 Stdn. auf 100° erhitzt, mit W. gefällt. 2. IX (R = CH<sub>3</sub>) in A. mit einigen Tropfen wss. NaOH 2—3 Min. gekocht, mit verd. HCl gefällt. 3. (Bestes Verf.) VII in A. mit wss. NaOH 30 Sek. gekocht, mit verd. HCl gefällt. Aus A. gelbe Nadeln, F. 114—115°, nur im geschlossenen Rohr haltbar. Mit alkoh. FeCl<sub>3</sub> purpurn (Enolform). — 2-Phenyl-3-[3',4'-methylendioxybenzyl]-chinoxalin, C<sub>22</sub>H<sub>16</sub>O<sub>2</sub>N<sub>2</sub>. Durch kurzes Kochen von X in A. mit o-Phenylendiamin. Aus A. Nadeln, F. 137 bis 138°. — *Phenyl*-[3,4-methylendioxybenzyl]-glykolsäure (nach XI), C<sub>16</sub>H<sub>14</sub>O<sub>5</sub>. VII in A.-W. (5:1) mit NaOH 4 Stdn. gekocht, mit W. verd., Filtrat mit HCl gefällt. Aus verd. A. Nadeln, F. 149—150°. Oxydation mit K<sub>2</sub>Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub> in Eg. ergab *Phenyl*-[3,4-methylendioxybenzyl]-keton, aus Pae. Nadelchen, F. 70—71°; vgl. TIFFENEAU u. LÉVY (C. 1930. II. 1219). — *Phenyl*-[3,4-methylendioxy-6-nitrostyryl]-ketonoxyd (nach VII), C<sub>16</sub>H<sub>11</sub>O<sub>6</sub>N. 1. Aus dem Nitrochalkon I wie oben, aber in Aceton allein u. länger geschüttelt; schwer rein zu erhalten. 2. Besser nach WIDMAN u. ALMSTRÖM (Liebigs Ann. Chem. 400 [1913]. 105) alkoh. Lsg. von  $\omega$ -Bromacetophenon u. 6-Nitropiperonal bei 0° allmählich mit C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>ONa-Lsg. versetzt. Aus Aceton hellgelbe Nadeln, F. 159 bis 160°. Reagiert nicht mit CH<sub>3</sub>OH, A. oder NaOH. —  $\alpha$ -Benzoyl- $\alpha$ -oxy- $\beta$ -chlor- $\beta$ -

[3,4-methylendioxy-6-nitrophenyl]-äthan, C<sub>16</sub>H<sub>12</sub>O<sub>6</sub>NCl. Voriges in Eg. suspendiert, unter W.-Kühlung mit HCl-Gas gesätt., mit W. verd. Aus Bzl.-Pae. (Kohle) hellgelbe Krystalle, F. 183—184°. — Phenyl-[3,4-methylendioxy-6-nitrostyryl]-ketonacetylhydrazon, C<sub>18</sub>H<sub>16</sub>O<sub>6</sub>N<sub>2</sub>. Nitrochalkon I in Eg. mit N<sub>2</sub>H<sub>4</sub>-Hydrat 10 Min. auf 100° erhitzt. Aus Aceton Nadeln, F. 244—225° (? d. Ref.). In konz. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> mit FeCl<sub>3</sub> oder NaNO<sub>2</sub> keine Färbung. — Phenyl-[3,4-methylendioxy-6-nitrostyryl]-ketonphenylhydrazon, C<sub>20</sub>H<sub>17</sub>O<sub>4</sub>N<sub>3</sub>. Ebenso mit Phenylhydrazin; mit verd. HCl gefällt. Aus A.-Aceton rote Nadeln, F. 159—160°, sonst wie voriges, jedoch langsam u. farbig l. in konz. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. — 1,3-Diphenyl-5-[3',4'-methylendioxy-6'-nitrophenyl]-pyrazolin (nach VI; R = C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>), C<sub>22</sub>H<sub>17</sub>O<sub>4</sub>N<sub>3</sub>. Durch 1-std. Kochen des vorigen in Eg. Orange gelb, aus Bzl.-Pae., F. 203—204°. In konz. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> positive Pyrazolinrk. — 1,3-Diphenyl-5-[3',4'-methylendioxy-6'-nitrophenyl]-pyrazol, C<sub>22</sub>H<sub>15</sub>O<sub>4</sub>N<sub>3</sub>. 1. Voriges in A. mit AgNO<sub>3</sub> 1 Stde. gekocht, Filtrat mit W. gefällt. 2. Besser Nitrooxyd VII in Eg. mit Phenylhydrazin erhitzt, in verd. HCl gegossen. Aus Aceton-A. gelbe Nadeln, F. 163—164°. — Aus dieser Unters. folgt: Das NO<sub>2</sub> beseitigt die erhöhte Rk.-Fähigkeit, welche die Methylendioxygruppe dem näheren Br des Chalkondibromids erteilt, u. vermindert die Rk.-Fähigkeit des Oxyds gegen Alkohole u. Alkali, aber nicht gegen HCl. (Proc. Indian Acad. Sci. Sect. A. 2. 438—51. Nov. 1935. Bombay, Royal Inst. of Science.) LB.

**Shin-ichi Sako**, Die Synthese von 2,2'-Diphenylbenzidin. Ausgehend vom 2-Amino-5-nitrodiphenyl, das neben 2-Amino-3-nitrodiphenyl bei der Nitrierung von 2-Acetaminodiphenyl (vgl. C. 1935. I. 1239) entsteht, synthetisierte Vf. 2,2'-Diphenylbenzidin. 2-Amino-5-nitrodiphenyl wurde in üblicher Weise in 5-Nitro-2-joddiphenyl u. dieses mit Cu-Pulver in 4,4'-Dinitro-2,2'-diphenyldiphenyl übergeführt; Red. des letzteren lieferte 2,2'-Diphenylbenzidin.

Versuche: 5-Nitro-2-joddiphenyl, C<sub>12</sub>H<sub>9</sub>O<sub>2</sub>NJ, aus diazotiertem 2-Amino-5-nitrodiphenyl mit KJ, hellgelbe Nadeln aus Methanol, Kp.<sub>4</sub> 191—192°, F. 114°. — 4,4'-Dinitro-2,2'-diphenyldiphenyl, C<sub>24</sub>H<sub>16</sub>O<sub>4</sub>N<sub>2</sub>, aus dem vorigen mit Cu-Pulver (nach PICCARD u. LARSEN, J. Amer. chem. Soc. 39 [1917]. 2007) bei 215—225°, gelbe Krystalle aus Bzl., Kp.<sub>4</sub> 290°, F. 218—219°. — 2,2'-Diphenylbenzidin, C<sub>24</sub>H<sub>20</sub>N<sub>2</sub>, durch Red. des vorigen mit SnCl<sub>2</sub> in Eg. (+ trockenem HCl) u. Zers. des ausgefallenen Doppelsalzes mit KOH, aus A. F. 151—152°. (Bull. chem. Soc. Japan 10. 593—94. Dez. 1935. Imperial Univ. of Kyushu, Fukuoka. [Orig.: engl.] SCHICKE.

**Charles Bushnell Wooster** und **Donald S. Latham**, Stabilität von Pinakonaten in flüssiger Ammoniaklösung. Es ist früher (C. 1935. I. 1863) gezeigt worden, daß fl. NH<sub>3</sub> ein für die Dissoziation von Pinakonaten in Ketylradikale besonders günstiges Lösungsm. ist. Vf. haben daher das Verh. einiger Alkalimetallpinakonate in fl. NH<sub>3</sub> untersucht. — Benzpinakon ist in fl. NH<sub>3</sub> nur wenig l., reagiert aber schnell mit Lsgg. von NH<sub>2</sub>K oder NH<sub>2</sub>Na unter Bldg. blauer Lsgg. der Metallketyle. Die Ggw. letzterer wurde durch Autoxydation zu Benzophenon u. durch Messung der elektrolyt. Leitfähigkeit der Lsgg. nach KRAUS u. BIEN (C. 1934. I. 190) bewiesen. — Gewöhnliches wasserfreies Pinakon ist in fl. NH<sub>3</sub> ll. u. reagiert mit NH<sub>2</sub>Na glatt unter Bldg. einer farblosen Lsg. des Di-Na-pinakonats, aus welcher das Pinakon durch Hydrolyse acetonfrei regeneriert wird. Di-Na-pinakonat dissoziiert sich demnach in fl. NH<sub>3</sub> nicht merklich in Ketylradikale. Sollten diese bei einer Rk. intermediär gebildet werden, so dürften sie sich prakt. quantitativ zu Di-Na-pinakonat assoziieren. — Acetophenonpinakon verhält sich ganz analog. Es liefert mit NH<sub>2</sub>Na farbloses Di-Na-Salz, welches bei der Hydrolyse das Pinakon, frei von Acetophenon, zurückliefert. — Jedoch offenbart sich der Einfluß der Phenyle auf die C—C-Bindung durch die Leichtigkeit, mit welcher Acetophenonpinakon durch metall. Na in fl. NH<sub>3</sub> in Methylphenylcarbinol gespalten wird. Diese Rk. kann wie folgt formuliert werden:

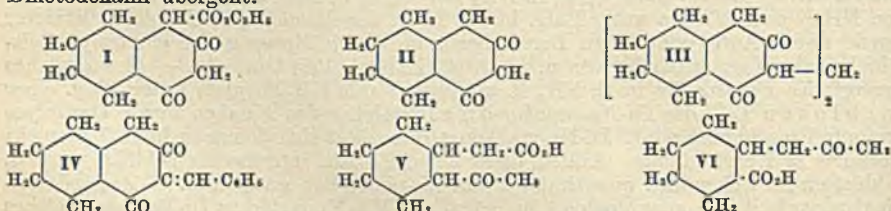


Dagegen beschränkt sich die Rk. zwischen gewöhnlichem Pinakon u. Na auf den Ersatz eines der beiden Hydroxyl-H-atome. — Die Verss. sind im Original ausführlich beschrieben. (J. Amer. chem. Soc. 58. 76—78. Jan. 1936. Providence [R. I.], BROWN LINDENBAUM.)

**Alexander Schönberg**, Die umkehrbare chemische Absorption des freien Sauerstoffes durch organische Stoffe. Bemerkungen zu der gleichnamigen Veröffentlichung

von Charles Dufraisse. Gegenüber DUFRAISSE (C. 1936. I. 1612) weist Vf. auf eine frühere Arbeit (C. 1934. I. 3851) hin, in der er zuerst die O-Aufnahmefähigkeit des Rubrens durch Formeln erklärt hat. Ferner polemisiert Vf. gegen die von DUFRAISSE angenommene Formel des Dinatriumrubrens. (Ber. dtsh. chem. Ges. 69. 532—33. 4/3. 1936.) OSTERTAG.

**Chang-Kong Chuang und Yü-Lin Tien, cis- und trans-1,3-Diketodekalin.** 1,3-Diketodekalin (II) wurde von KON u. KHUDA (C. 1927. I. 1164) durch alkal. Hydrolyse von I erhalten u. bildet Krystalle vom F. 142°. RUZICKA (C. 1931. II. 3341) erhielt bei der Hydrolyse von I mit HCl kein krystallin. II, konnte aber zeigen, daß I in einer festen u. einer fl. Form existiert u. daß die Hydrolyseprodd. des festen Esters I bei der Red. nach CLEMMENSEN trans-Dekalin geben, während man aus fl. I ein Gemisch von cis- u. trans-Dekalin erhält. Vf. haben nunmehr die früheren Verss. nachgeprüft. Bei der Kondensation von 1-Acetylcyclohexen-(1) mit Na-Malonester entstand übereinstimmend mit den Angaben von KON u. KHUDA der krystalline Ester I (F. 114°); der fl. Ester tritt nicht in merklichen Mengen auf. Hydrolyse des festen Esters mit alkoh. KOH liefert krystallines II, F. 152—153° (statt 142°). Ein isomeres Diketon II, F. 124—125°, wurde bei einem Vers. zur Isolierung der freien Diketonsäure durch Hydrolyse von I mit k. alkoh. KOH erhalten; das Hydrolyseprod. entsteht zunächst als Öl, das allmählich unter CO<sub>2</sub>-Entw. in das 125°-Diketon übergeht. Beide Diketone sind einbas. u. geben FeCl<sub>3</sub>-Rkk., sie liefern 2 verschiedene Reihen von Diketonderivv. Ebenso wie Dihydroresorcin geben sie mit CH<sub>2</sub>O u. Benzaldehyd charakterist. Kondensationsprodd. der Konst. III u. IV. — Die Konfiguration der Ketone II wurde durch Oxydation ermittelt. Das 153°-Diketon gibt mit NaOBr trans-o-Carboxycyclohexanessigsäure (F. 158°), das 125°-Diketon gibt die cis-Säure (F. 146°); mit KMnO<sub>4</sub> erhält man aus dem 153°-Diketon trans-Cyclohexan-1,2-dicarbonsäure. KON u. KHUDA hatten dagegen gefunden, daß ihr Diketon (F. 142°) mit NaOBr cis-o-Carboxycyclohexanessigsäure, mit KMnO<sub>4</sub> trans-Cyclohexandicarbonsäure lieferte; eine Erklärung für diese Unstimmigkeit konnte bis jetzt nicht gegeben werden. — Die Tatsache, daß der Ester I je nach Art der Hydrolyse verschiedene Diketone II liefert, ist auf eine Konfigurationsänderung im Verlauf der Hydrolyse zurückzuführen. Es ist anzunehmen, daß der Ester I die cis-Form ist; er gibt bei vorsichtiger Hydrolyse das cis-Diketon; bei längerem Kochen wird dieses infolge der Unbeständigkeit des cis-Dekalinrings in das trans-Diketon umgewandelt. Diese Annahme wurde durch besonderen Vers. bestätigt. — Bei der Hydrolyse von I mit HCl entstehen, wie auch RUZICKA angibt, erhebliche Mengen Spaltprodd. Aus diesen konnte eine einbas. Säure V oder VI isoliert werden (F. 52—53°), deren Äthylester beim Behandeln mit NaOC<sub>2</sub>H<sub>5</sub> in Ä. in trans-Diketodekalin übergeht.

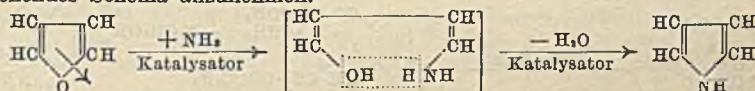


**Versuche.** 1,3-Diketodekalin-carbonsäure-(4)-äthylester (I), aus Acetylcyclohexen u. Na-Malonester in sd. absol. A. (40 Min.). Krystalle aus verd. A., F. 114°. *Semicarbazon*, C<sub>14</sub>H<sub>21</sub>O<sub>2</sub>N<sub>3</sub>, Nadeln aus Methanol, F. 222°. *trans-1,3-Diketodekalin*, C<sub>10</sub>H<sub>14</sub>O<sub>2</sub> (II), durch Kochen von I mit 20%ig. alkoh. KOH, ebenso aus der cis-Form; ferner durch Behandeln des Äthylesters von V oder VI mit NaOC<sub>2</sub>H<sub>5</sub> in Ä. Nadeln aus Bzl. oder verd. A., F. 152—153°. Gibt mit FeCl<sub>3</sub> Braunfärbung, neutralisiert in A. 1 Mol NaOH. *Dioxim*, C<sub>10</sub>H<sub>16</sub>O<sub>2</sub>N<sub>2</sub>, Krystalle aus verd. A., F. 207° (Zers.). *Disemicarbazon*, C<sub>12</sub>H<sub>20</sub>O<sub>2</sub>N<sub>6</sub>, F. 241° (Zers.), swl. *2-Benzal-trans-1,3-diketodekalin*, C<sub>17</sub>H<sub>18</sub>O<sub>2</sub> (IV), aus trans-II u. Benzaldehyd bei 120°. Nadeln aus verd. A., F. 229°. *Methylenbis-trans-1,3-diketodekalin*, C<sub>21</sub>H<sub>28</sub>O<sub>4</sub> (III), aus trans-II u. CH<sub>2</sub>O-Lsg. in Ä. Nadeln aus A., F. 172—173°, l. in NaOH, unl. in Sodalsg. — *trans-o-Carboxycyclohexanessigsäure*, C<sub>9</sub>H<sub>14</sub>O<sub>4</sub>, aus trans-II u. alkal. NaOBr-Lsg. in der Kälte. F. 158° aus W. Gibt mit Acetanhydrid bei 130—135° das *Anhydrid*, C<sub>9</sub>H<sub>12</sub>O<sub>3</sub>, Nadeln aus Ä.-PAc., F. 80—81°. *trans-Cyclohexan-1,2-dicarbonsäure*, C<sub>8</sub>H<sub>12</sub>O<sub>4</sub>, aus trans-II u. KMnO<sub>4</sub> in verd. NaOH. F. 222° aus W. *Anhydrid*, Nadeln aus Ä.-PAc., F. 143°. — *cis-1,3-Diketodekalin*.

$C_{10}H_{14}O_2$  (II), aus I durch 3-tägige Einw. von wss.-alkoh. KOH bei 15–20°, Ansäuern mit k. verd. HCl, Extrahieren des entstandenen Öls (wahrscheinlich 1,3-Diketodekalin-4-carbonsäure) mit Ä. u. Verdunsten des Ä.; der Rückstand entwickelt allmählich  $CO_2$ , u. geht in cis-II über. Nadeln aus Bzl., F. 124–125°. L. in NaOH u. Sodalsg.; neutralisiert 1 NaOH, gibt orangebraune  $FeCl_2$ -Rk. Geht beim Kochen mit alkoh. KOH in die trans-Form über. *Dioxim*,  $C_{10}H_{10}O_2N_2$ , Nadeln aus verd. A., F. 152–153°. *Methylen-bis-cis-1,3-diketodekalin* (III),  $C_{21}H_{28}O_4$ , Nadeln aus A., F. 147–148°. *cis-o-Carboxycyclohexanessigsäure*,  $C_9H_{14}O_4$ , aus cis-II u. NaOBr-Lsg., F. 146°. *Anhydrid*,  $C_9H_{12}O_3$ , Platten aus Ä.-Pae., F. 57°. — *1-Acetylcyclohexanessigsäure*-(2) oder *1-Acetonycyclohexancarbonsäure*-(2),  $C_{10}H_{16}O_3$  (V oder VI), beim Kochen von I mit 15%/ig. HCl. Nadeln aus A. + Pae., F. 52–53°. Kp.<sub>1,2</sub> 140–141°.  $AgC_{10}H_{16}O_3$ , unl. in W. *Semicarbazon*,  $C_{11}H_{19}O_3N_3$ , Krystalle, F. 158–160°. (Ber. dtsh. chem. Ges. 69. 25–31. 8/1. 1936. Shanghai [China], National Research Inst. of Chemistry.) OSTERTAG.

L. F. Fieser, E. B. Hershberg und M. S. Newman, *4'-Oxy-1,2-benzpyren*. Bei der Einw. von Se auf 4'-Keto-1',2',3',4'-tetrahydro-1,2-benzpyren konnten COOK u. HEWETT (C. 1933. II. 546) sowie WINTERSTEIN u. VETTER (C. 1935. I. 2174) als einziges reines Prod. nur 1,2-Benzpyren isolieren. Durch Verwendung der für die Entfernung von 2 H-Atomen berechneten Menge Se u. Erhitzen auf 310–320° (2 Stdn.) gelang es Vf., in geringer Menge 4'-Oxy-1,2-benzpyren zu isolieren. Verwendung von S an Stelle von Se (75 Min. bei 220–230°) lieferte die Oxyverb. in 19%/ig. Ausbeute aus dem Rohkton. — 4'-Oxy-1,2-benzpyren, aus Bzl.-Lsg. gelbe, längliche Platten, F. 218–219° (korr.); *Acetat*, F. 194–195° (korr.); *Benzoat*, F. 191–192° (korr.); *Methyläther*, F. 183–184° (korr.); *Carboxymethylderiv.*, F. 239–240° (korr.). Die roten Lsgg. der Oxyverb. sowie ihrer Derivv. in konz.  $H_2SO_4$  nehmen auf Zusatz von einem Tropfen konz.  $HNO_3$  vorübergehend eine grüne Farbe an, die in Tiefblau übergeht. (J. Amer. chem. Soc. 57. 1509–10. Aug. 1935. Cambridge, Massachusetts, Harvard Univ.) CORTE.

J. K. Jurjew, *Katalytische Umwandlungen von heterocyclischen Verbindungen. I. Umwandlungen von Furan in Pyrrol und Thiophen*. Die Annahme einer intermediären Furanbildung bei der Darst. von Pyrrol u. Thiophen aus Brenzschleimsäure sowie aus Acetylen läßt vermuten, daß aus Furan mit  $NH_3$  bzw.  $H_2S$  in Ggw. von  $Al_2O_3$  Pyrrol bzw. Thiophen gewinnbar sein müßten. Eine Durchführung dieser Rk., die einen direkten Übergang eines heterocycl. Systems in ein anderes darstellen würde, wäre auch von biochem. Interesse, da sie die Bldg. von Pyrrol im pflanzlichen u. tier. Organismus durch katalyt. Umwandlung der Furanose zu erklären vermöchte. Zur Erklärung der katalyt. Umwandlung von Furan in Pyrrol u. Thiophen, die Vf. durchführen konnte, kann als Mechanismus der Rk. direkter Ersatz eines Heteroatoms durch ein anderes angenommen werden, oder aber es erfolgt zunächst Bldg. eines Additionsprod., das augenblicklich katalyt. dehydriert wird; für die Pyrrolbildung wäre in letzterem Falle nachstehendes Schema anzunehmen.



Versuche. *Umwandlung von Furan in Pyrrol*. Aus Brenzschleimsäure dargestelltes Furan ( $n_D^{20} = 1,4236$ ,  $d_4^{20} = 0,9388$ , Kp. 31,2–31,6°) wurde im  $NH_3$ -Strom bei 450° über  $Al_2O_3$  geleitet; Katalysat mit festem KOH gesätt., mit Ä. extrahiert, äther. Lsg. ausgewaschen u. nach Vertreiben des Ä. dest., es wurde reines Pyrrol erhalten, Kp.<sub>760</sub> 130–131°,  $n_D^{20} = 1,5091$ ,  $d_4^{20} = 0,9480$  (Ausbeute 30%). — *Umwandlung von Furan in Thiophen* wurde entsprechend vorigem mit  $H_2S$  durchgeführt, Kp. 84°,  $n_D^{20} = 1,5246$ ,  $d_4^{20} = 1,0617$  (Ausbeute 31%). — Furfurol liefert mit  $NH_3$  unter gleichen Bedingungen in geringer Menge ein Prod., dessen Dämpfe intensive Fichtenspanrk. zeigen; dieser Übergang von Furfurol- in Pyrrolverb. kann als bequemes Demonstrationsbeispiel für den Ersatz eines Heteroatoms durch ein anderes dienen. (Ber. dtsh. chem. Ges. 69. 440–43. 5/2. 1936. Moskau, Zelinsky-Labor. für organ. Chemie der Staats-Univ.) SCHICKE.

Ossian Aschan, *Neue Untersuchungen in der Gruppe der Furfurolfarbstoffe. II*. (Vgl. C. 1935. I. 1541.) Fortgesetzte Unters. über die Aufspaltbarkeit der Furodianilidfarbstoffe ergaben, daß der Farbstoff  $C_6H_5 \cdot NH \cdot CH : CH : C(OH) \cdot CH : N \cdot (C_6H_5) \cdot HCl$  beim Schütteln mit einer äquimolekularen Menge feinverteilten geschmolzenen K-Acetats in absol. Bzl. oder Ä. unter Luftabschluß unter Abscheidung von KCl

u. Ersatz des Cl durch den Acetylrest in wenigen Minuten aufgespalten wird, wobei die Farbe fast vollständig verschwindet. Nach einigen Stdn. wird die graugelbe M. filtriert u. mit wenig Bzl. gewaschen. Durch Fällen der stark gefärbten benzol. Lsg. mit PAe. wurde ein Aldehyd erhalten, der weder mit Anilinhydrochlorid unter Rückbildg. eines Furodianilidfarbstoffs, noch mit Acetanhydrid reagierte u. von den früher bei der acetylierenden Spaltung des Farbstoffes erhaltenen Aldehyden verschieden war. Es handelte sich um Anilinovinylacetaldehyd  $C_6H_5 \cdot NH \cdot CH : CH \cdot CH_2 \cdot CHO$ . Das zweite Spaltungsprod., das durch seinen anhaftenden abscheulichen Geruch u. seine giftigen Eigg. auffiel, war höchstwahrscheinlich Phenylcarbylamin  $C : N \cdot C_6H_5$ . (Finska Kemist-samfund. Medd. 44. 62—70 1935. [Orig.: schwed.])

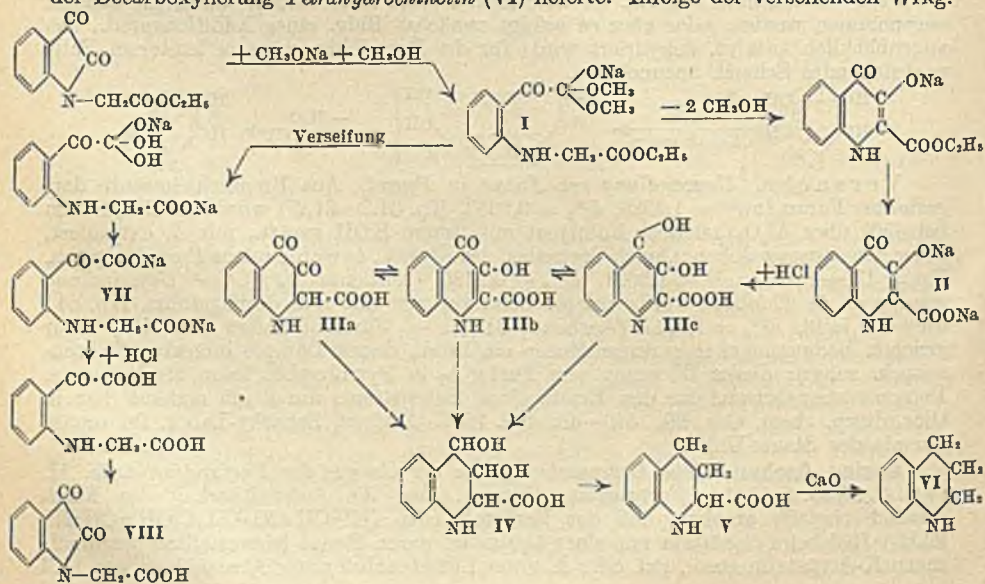
BECKMANN.

**Gustav Heller**, *Zur Kenntnis des Indigos; cis-Indigo*. (Vgl. C. 1935. II. 1002.) Silberacetat oxydiert Indigo schon bei ungewöhnlich tiefer Temp. zu I. Andere Acetate wirken nicht in diesem Sinne. Bleitetracetat reagiert unter Bldg. von II. — Dem Farbstoff kommt nach POSNER (vgl. Ber. deutsch. chem. Ges. 59 [1926]. 1799) die trans-Form zu. Aus dem von BINZ u. MANDROWSKI (vgl. Ber. deutsch. chem. Ges. 44 [1911]. 1225) sowie von anderen Autoren beschriebenen Verh. des Farbstoffes auf der Faser schließt Vf., daß bei der Küpenbildg. die freie Beweglichkeit zwischen den beiden Indigohälften eintritt, wobei in der alk. Indigweißlsg. eine Annäherung an die cis-Gruppierung erfolgt oder bei der Fixierung auf der Faser hergestellt wird. Beim Verhängen an der Luft bleibt der Leukokörper in dem stereochem. Zustande, in dem er sich befindet u. geht also in den cis-Indigo über. Dieser geht durch mehrstündiges Dämpfen, vielleicht auch langsam von selbst, in die trans-Form über. Die mit alkoh. Indigweiß hergestellten Färbungen sind gegen Natriumalkoholat unbeständig, besitzen demnach trans-Form.

Versuche mit **R. Barthel**: *Anhydro- $\alpha$ -isatinanthranilid (I)*, aus mit A. angelegtem Indigo u. Silberacetat auf dem W.-Bad; aus  $CHCl_3$ -Lsg. mit Bzn. fallen, F.  $261^\circ$  (vgl. FRIEDLÄNDER u. ROSCHDESTWENSKY, Ber. deutsch. chem. Ges. 48 [1915]. 1841). — *Dehydroindigodiacetat*,  $C_{20}H_{16}O_6N_2$ , (II), aus Indigo u. Bleitetracetat in Eg.; Zers. (Ber. deutsch. chem. Ges. 69. 563—65. 4/3. 1936. Leipzig, Univ., Lab. für angewandte Chemie u. Pharmazie.)

HÄNEL.

**N. I. Putochin**, *Über die Einwirkung von Natriummethylat auf Isatin-N-essigsäureäthylester*. Analog den von GABRIEL u. COLMAN (Ber. deutsch. chem. Ges. 33 [1900]. 980) am Phthalylglycinester u. von RADULESCU u. GHEORGIU (C. 1927. I. 1459) an Indandionderiv. studierten Ringerweiterungen verlief die Einw. von  $NaOCH_3$  auf *Isatin-N-essigsäureäthylester* (vgl. das Schema). Das erhaltene *Prod. III* (a, b oder c) konnte mittels HJ + P zur *Tetrahydrochinolin-2-carbonsäure* (V) red. werden, die nach der Decarboxylierung *Tetrahydrochinolin* (VI) lieferte. Infolge der verseifenden Wrkg.

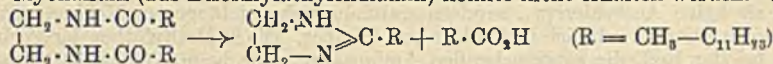




des NaOCH<sub>3</sub> findet eine Nebenrk., die über VII zur *Isatin-N-essigsäure* (VIII) führt, statt. Isoliert u. analysiert wurden folgende Verb.: der aus I durch Zers. mit HCl erhaltene *Orthosäureester*, C<sub>14</sub>H<sub>19</sub>O<sub>6</sub>N, Zers.-Punkt 230°; II, nach Überführung in die freie *Säure* III, C<sub>10</sub>H<sub>7</sub>O<sub>4</sub>N, das *Mono-Ag-Salz*, C<sub>10</sub>H<sub>5</sub>O<sub>4</sub>NaG, das *Di-Ag-Salz*, C<sub>10</sub>H<sub>5</sub>O<sub>4</sub>NaG<sub>2</sub>, u. den *Athylätherester*, C<sub>14</sub>H<sub>15</sub>O<sub>4</sub>N, F. 119–120°; die *Prodd.*: IV als *Ag-Salz*, C<sub>10</sub>H<sub>10</sub>O<sub>4</sub>NaG, V, C<sub>10</sub>H<sub>11</sub>NO<sub>2</sub>, F. 219–221° (*Ag-Salz*, C<sub>10</sub>H<sub>10</sub>NO<sub>2</sub>Ag), VI, C<sub>9</sub>H<sub>11</sub>N, Kp. 247–248°; VII nach Überführung in das *Ag-Salz*, C<sub>10</sub>H<sub>7</sub>O<sub>6</sub>NaG<sub>2</sub>; VIII ebenfalls als *Ag-Salz*, C<sub>10</sub>H<sub>5</sub>O<sub>4</sub>NaG<sub>2</sub>. Weitere Einzelheiten im Original. (Chem. J. Ser. A. J. allg. Chem. [russ.: Chimitscheski Shurnal. Sser. A. Shurnal obschtschei Chimii] 5 (67). 1176–84. 1935. Samara, Landwirtschaftl. Inst.) BERSIN.

W. John, *Notiz zu meiner Arbeit: Über einige Imidazolcarbonsäureester*. (Vgl. C. 1936. I. 1017.) Die Abspaltung von CO<sub>2</sub> aus N-Carbonsäureestern ist schon von v. AUWERS (C. 1921. III. 1240. 1925. II. 1759) bei Indazol- u. Pyrazol-N-carbonsäureestern beobachtet worden. (Ber. dtsch. chem. Ges. 69. 484. 5/2. 1936.) LINDENBAUM.

Henry C. Chitwood und E. Emmet Reid, *Einige Alkylglyoxalidine*. Die homologe Reihe alkylierter Glyoxalidine bis zum *Undecylderiv.* wurde durch Erhitzen der entsprechenden Diacyläthylendiamine mit Na oder Mg dargestellt. Die pharmakolog. Eigg. der ersten fünf Homologen dieser Körperklasse wurden bestimmt. Die Darst.-Methode von *Methylglyoxalidin* (I) wurde verbessert; Steigerung der Ausbeute auf 68%. Glyoxalidin (aus Diformyläthylendiamin) konnte nicht erhalten werden. Verb. I

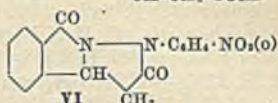
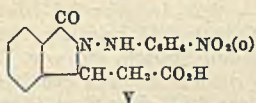
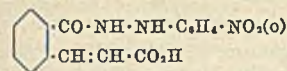
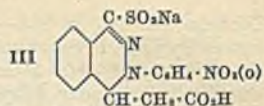
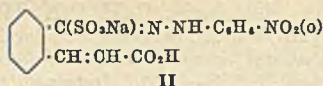
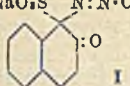


ist eine starke Base, in k. Chlf.-Lsg. leicht bromierbar unter Bldg. des Hydrobromids der monobromierten Base. Wegen leichter Eleminierung des Br durch kochendes W. ist seine Bindung an N wahrscheinlich. HBr-Abspaltung zur Darst. von Methylglyoxalin mißlang. I wird durch wss. Alkali zu Äthylendiamin hydrolysiert. Hydrierungs- u. Dehydrierungsverss. waren erfolglos. I bildet Komplexsalze mit Ag, Cu u. Co. — In analoger Weise werden ferner folgende Alkylglyoxalidine R·C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>N<sub>2</sub> dargestellt (mit ihren FF. u. den FF. ihrer Pikrate): R = *Äthyl-* (38,1°; 137,1°), *Propyl-* (35,3°; 129,0°), *Butyl-* (41,0°; 125,8°), *Amyl-* (33,8°; 128,4°), *Hexyl-* (46,2°; —), *Heptyl-* (60,0°; 104,8°), *Octyl-* (52,1°; —), *Nonyl-* (71,4°; 122°), *Decyl-* (79,5°; 82,0°), *Undecyl-* (79,8°; 61,5°). FF. von I: 105,0° u. Pikrat 205°. Die höheren Glieder wurden nach dem Erhitzen extrahiert, die niederen dest. bei der Darst. ab. — Nach LADENBURG hat I (Ber. dtsch. chem. Ges. 27 [1894]. 2952) harnsäurelösende Eigg. Die pharmakolog. Eigg. von I (Lysidin), sowie der nächsten vier Homologen wurden untersucht. Entgegen der üblichen Erfahrung nimmt die Toxizität der fünf Verb. mit zunehmender Länge der Alkylketten ab. I bewirkte eine Aciditätszunahme von Harn (Kaninchen); intravenöse Gaben (10 mg) bewirkten vorübergehende Blutdrucksenkung bei mit A. narkotisierten Katzen (kaum Beeinflussung der Respiration). — I (C<sub>4</sub>H<sub>8</sub>N<sub>2</sub>) ll. in W., A. u. Chlf., wl. in Bzl., CCl<sub>4</sub> u. PAe. Zur Erzielung der besten Ausbeute wird Diacetyläthylendiamin mit 1/6 Gewichtsteil Mg.-Pulver 1 1/4 Stde. auf 270° erhitzt (Ausbeute s. o.). (J. Amer. chem. Soc. 57. 2424–26. Dez. 1935. Baltimore, Maryland, Johns Hopkins Univ.) G. P. WOLF.

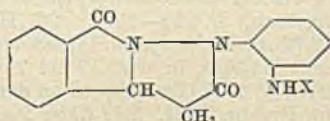
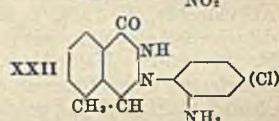
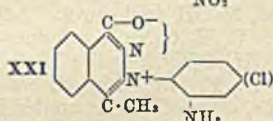
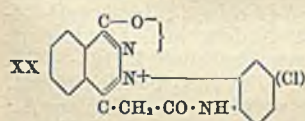
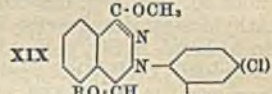
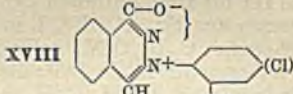
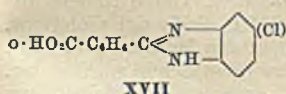
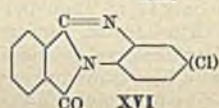
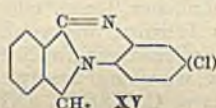
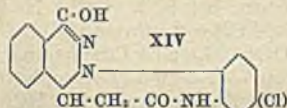
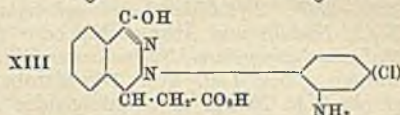
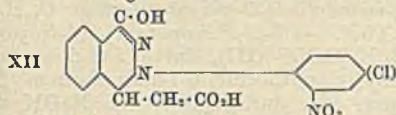
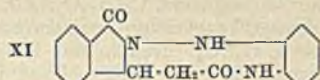
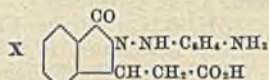
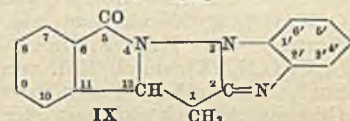
F. M. Rowe, W. C. Dovey, B. Garforth, Esther Levin, J. D. Pask und A. T. Peters, *Eine Reaktion einiger von β-Naphthol-1-sulfonsäure abgeleiteter Diazosulfonate*. XIII. *Spaltung des Naphthalinrings und nachfolgende Schließung in zwei Richtungen*. (XII. vgl. C. 1935. II. 3507.) Es ist schon früher angenommen worden, daß bei der Bldg. von Dinatriumsalzen der 3-Aryl-3,4-dihydrophthalazin-1-sulfonsäure-4-essigsäuren aus Diazosulfonaten von substituierten β-Naphthol-1-sulfonsäuren intermediär Aufspaltung des Naphthalinrings erfolgt (C. 1926. I. 3474; 1933. II. 3279), doch sind entsprechende Zwischenprodd. bisher nicht isoliert worden. Bei Anwendung von o-nitrierten Arylaminen lassen sich diese Zwischenprodd. tatsächlich isolieren; sie sind sehr beständig u. lassen sich in 2 Richtungen durch Ringschluß in neue Verb. überführen. 2'-Nitrobenzol-2-naphthol-1-diazosulfonat löst sich in Sodalsg. u. geht rasch in 1-o-nitrobenzolo-β-naphthochinon-1-sulfonsaures Na (I) über. Trägt man dieses in k. konz. NaOH ein u. säuert nach 1 Min. an, so erhält man II; nach 2-tägigem Aufbewahren u. Ansäuern erhält man infolge weiterer Einw. von NaOH auf II das Salz III. Beim Kochen mit verd. HCl geht II in die Säuren IV u. V über. V löst sich in Sodalsg. gelb, IV blauviolett; diese Farbe scheint für Verb. mit der Gruppe CO·NH·NH·C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>·NO<sub>2</sub>(o) charakterist. zu sein. IV geht beim Erhitzen oder beim

Kochen mit verd. Sodalsg. oder Nitrobenzol in V über; auch bei Verss. zur Darst. der Ester u. des Anilids wurden Derivv. von V erhalten. Im Gegensatz zum entsprechenden Isomeren in der Phthalazinreihe (XII) läßt sich V nicht in einen N-Methyläther überführen, auch ist die  $\text{CH}_2 \cdot \text{CO}_2\text{H}$ -Seitenkette gegen sd. verd.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  beständig. Beim Kochen mit Acetanhydrid oder mit Toluol u. etwas  $\text{POCl}_3$  geht V unter W.-Abspaltung in VI über, das leicht wieder zu V hydrolysiert wird. Die bei der Red. von VI mit Fe u. Essigsäure entstehende Aminoverb. spaltet beim Auflösen in  $\text{H}_2\text{SO}_4$  (1:1) bei 70°, bei der Einw. von alkoh. Pikrinsäure, von h. konz. HCl oder von  $\text{POCl}_3$  in sd. Toluol sowie bei allen Verss. zur Darst. von Salzen in  $\text{H}_2\text{O}$  ab u. geht in eine Verb. über, die aus Analogie mit dem Benzimidazolderiv. XV wahrscheinlich als IX zu formulieren ist. Bei längerem Kochen von VII mit  $\text{H}_2\text{SO}_4$  (1:1) entsteht nicht IX, sondern das Lactam XI. Die durch Red. von V erhaltene Aminoverb. X gibt beim Kochen mit Acetanhydrid die Acetylverb. von VII, bei 1-std. Kochen mit verd.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  das Lactam XI. Entsprechende Rkk. wurden auch mit den von 4-Chlor-2'-nitrobenzol-2-naphthol-1-diazosulfonat abgeleiteten analogen Verb. ausgeführt. Im allgemeinen gleichen die 2'-Nitro- u. 2'-Aminoverb. der Phthalazin- u. Phthalazonreihe den entsprechenden 4'- u. 3'-Derivv., wenn auch die 2'-Aminoverb. leicht durch Abspaltung von W. Ringschluß erfahren. — Die 1-Oxy-3-[2-nitro- u. 4-chlor-2-nitrophenyl]-3,4-dihydrophthalazin-4-essigsäuren XII wurden aus den entsprechenden Verb. III auf dem üblichen Wege dargestellt. Im Gegensatz zu den m- u. p-nitrierten Analogen geben sie keine Acetylderivv., sondern wandeln sich bei längerem Kochen mit Acetanhydrid u. Pyridin lediglich in Analoge von VI über. Die N-Methyläther der Verb. XII geben bei der Red. die entsprechenden Aminosäuren, die beim Kochen mit verd. HCl in 1-Keto-3-[2-amino- u. 4-chlor-2-aminophenyl]-2-methyltetrahydrophthalazin-4-essigsäuren übergehen. Die bei der Red. der Verb. XII entstehenden Aminosäuren XIII sind so unbeständig, daß sie schon beim Umkrystallisieren in die Lactame XIV übergehen. — Während 1-Oxy-3-[4- u. 3-aminoaryl]-3,4-dihydrophthalazin-4-essigsäuren beim Kochen mit verd. HCl in 3-[4- u. 3-aminoaryl]-phthalazone-(1) übergehen, liefert 1-Oxy-3-[2-aminophenyl]-3,4-dihydrophthalazin-4-essigsäure u. ihr Lactam bei dieser Behandlung ein Prod., das nicht die erwartete Zus. besitzt u. leicht in eine hochschm. Verb. unbekannter Konst. übergeht. Andererseits liefert die [4-Chlor-2-aminophenyl]-verb. u. ihr Lactam das erwartete 3-[4-Chlor-2-aminophenyl]-phthalazone-(1). — Die Verb. XII u. XIII liefern mit  $\text{SnCl}_2$ , Sn u. HCl die Benzylenbenzimidazole XV, deren Konst. durch Synthese aus Phthalaldehyd u. o-Phenylendiamin bzw. 4-Chlor-o-phenylendiamin sowie durch Oxydation zu XVI u. nachfolgende Aufspaltung zu XVII bewiesen wurde. — Die Verb. XVIII reagieren mit Dimethylsulfat ähnlich wie die entsprechenden p- u. m-Nitrophenylverb.; das O-Atom der CO-Gruppe wird methyliert, u. die Rk.-Prodd. verbinden sich mit Alkoholen. Die so entstehenden Verb. XIX sind im Gegensatz zu den meisten ihrer früher beschriebenen Analogen recht beständig. Die Methylierungsprodd. der 3-[2-Nitro- u. 4-Chlor-2-nitrophenyl]-4-methylphthalazone-(1) krystallisieren nicht u. haben nicht die Eig. von Verb. mit reakt.  $\text{CH}_2$ . — Infolge der Anwesenheit eines o-ständigen  $\text{NH}_2$  gelang zum erstenmal die Isolierung von Verb., die zwischen den 1-Oxy-3-(aminoaryl)-3,4-dihydrophthalazin-4-essigsäuren u. den 3-Aminoaryl-4-methylphthalazonen-(1) stehen. XIII u. XIV geben mit Dichromat die Lactame XX, aus diesen erhält man mit wss.  $\text{Na}_2\text{S}$  die Methylphthalazone XXI. Diese entstehen auch bei der Red. der Nitroverb. mit wss.  $\text{Na}_2\text{S}$ , während die Red. mit Zn-Staub u. verd.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  nur die Verb. XXII liefert, ohne daß Anzeichen für die Bldg. von Methylderivv. von XV vorlägen.

Versuche. *Na-Salz der Benzaldehyd-[2-nitrophenylhydraton]- $\omega$ -sulfonsäure-2- $\beta$ -acrylsäure*,  $\text{NaC}_{16}\text{H}_{12}\text{O}_7\text{N}_2\text{S}$  (II). Man setzt  $\beta$ -naphthol-1-sulfonsäure Na bei 0° mit diazotiertem 2-Nitroanilin un, trägt das erhaltene bräunlichrote 2'-Nitrobenzol-2-naphthol-1-diazosulfonat in k. Sodalsg. ein, behandelt das entstandene 1-[2-nitrobenzylazo]- $\beta$ -naphthochinon-1-sulfonsäure Na (fast farblose Prismen) mit k. NaOH u. versetzt nach 1 Min. mit konz. HCl. Orangerote Blättchen mit gelbem Reflex aus A. oder Essigester. Löslich in Sodalsg. gelb, in verd. NaOH orangerot, beim Erwärmen oder in stärkerer NaOH violett. *Na-Salz der Benzaldehyd-[4-chlor-2-nitrophenylhydraton]- $\omega$ -sulfonsäure-2- $\beta$ -acrylsäure*,  $\text{NaC}_{16}\text{H}_{11}\text{O}_7\text{N}_2\text{ClS}$ , analog aus  $\beta$ -Naphthol-1-sulfonsäure u. diazotiertem 4-Chlor-2-nitroanilin. Gelbe Nadeln aus verd. A., wird beim Trocknen rot. *Na-Salz der Benzaldehyd-[5-chlor-2-nitrophenylhydraton]- $\omega$ -sulfonsäure-2- $\beta$ -acrylsäure*, rote Blättchen mit gelbem Reflex aus A. — *Benzoessäure-[2-nitrophenylhydrazid]-2- $\beta$ -acrylsäure*,  $\text{C}_{16}\text{H}_{13}\text{O}_5\text{N}_3$  (IV), neben V beim Kochen von II mit verd. HCl bis zum Aufhören der

NaO<sub>2</sub>S N:N·C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>·NO<sub>2</sub>(o)

VII (X = H)

VIII (X = CO·CH<sub>3</sub>)

SO<sub>2</sub>-Entw. Orangegelbe Nadeln aus Eg., F. 220—225°; geht beim Schmelzen oder beim Kochen mit Sodalsg. oder Nitrobenzol in V über. 2-[2-Nitrophenylamino]-isoindolinon-3-essigsäure, C<sub>16</sub>H<sub>13</sub>O<sub>5</sub>N<sub>3</sub> (V), grünlichgelbe Prismen aus Eg., F. 224—225°, l. in Sodalsg. gelblich, in NaOH bläulichrot. *Methylester*, C<sub>17</sub>H<sub>15</sub>O<sub>6</sub>N<sub>3</sub>, gelbe Prismen aus Methanol, F. 164°. *Athylester*, C<sub>18</sub>H<sub>17</sub>O<sub>6</sub>N<sub>3</sub>, gelbe Prismen aus A., F. 153°, l. in NaOH fuchsinrot. *Anilid*, C<sub>22</sub>H<sub>18</sub>O<sub>4</sub>N<sub>4</sub>, gelbe Prismen aus Eg., F. 272°. *Benzoessäure*-[4-chlor-2-nitrophenylhydrazid]-2-β-acrylsäure, C<sub>16</sub>H<sub>12</sub>O<sub>5</sub>N<sub>3</sub>Cl (analog IV), orange Prismen, F. 272—278°, unter Übergang in 2-[4-Chlor-2-nitrophenylamino]-isoindolinon-3-essigsäure, C<sub>16</sub>H<sub>12</sub>O<sub>5</sub>N<sub>3</sub>Cl (analog V), gelbe Nadeln aus Eg. oder Athylacetat, F. 278°. Hiervon *Methylester*, C<sub>17</sub>H<sub>14</sub>O<sub>5</sub>N<sub>3</sub>Cl, gelbe Nadeln aus Methanol, F. 152°, u. *Anilid*, C<sub>22</sub>H<sub>17</sub>O<sub>4</sub>N<sub>4</sub>Cl, orangegelbe Prismen aus Eg., F. 268°. 2-[5-Chlor-2-nitrophenylamino]-isoindolinon-3-essigsäure (analog V), gelbe Nadeln oder Prismen aus Athylacetat oder Eg., F. 248°. *Methylester*, gelbe Prismen aus Methanol, F. 182°. *Athylester*, C<sub>18</sub>H<sub>16</sub>O<sub>6</sub>N<sub>3</sub>Cl, gelbe Prismen aus A., F. 184°. — 2,5-Diketo-3-[2'-nitrophenyl]-isoindolinopyrazolidocolin, C<sub>16</sub>H<sub>11</sub>O<sub>4</sub>N<sub>3</sub> (VI), durch Kochen von IV oder V mit Acetanhydrid, zweckmäßig unter Zusatz von Pyridin oder mit POCl<sub>3</sub> in Toluol. Entsteht auch beim Kochen von XII mit Acetanhydrid u. Pyridin. Gelbliche Prismen aus Eg., F. 209°. Wird beim Auflösen in konz. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> u. Eintragen in W. oder beim Kochen mit Eg. u. HCl oder mit wss.-alkoh. NaOH zu V hydrolysiert. Analog 2,5-Diketo-3-[4'-chlor-2'-nitrophenyl]-isoindolinopyrazolidocolin, C<sub>16</sub>H<sub>10</sub>O<sub>4</sub>N<sub>3</sub>Cl, gelbliche Prismen aus Eg., F. 248 bis 249°, u. 2,5-Diketo-3-[5'-chlor-2'-nitrophenyl]-isoindolinopyrazolidocolin, gelbliche Prismen aus Eg., F. 209°. — 2,5-Diketo-3-[2'-aminophenyl]-isoindolinopyrazolidocolin, C<sub>16</sub>H<sub>13</sub>O<sub>2</sub>N<sub>3</sub> (VII), durch Red. von V mit Fe-Pulver u. sd. wss. Essigsäure. Prisma.

Nadeln aus A., F. 234—235°. *Acetylverb.*, C<sub>18</sub>H<sub>15</sub>O<sub>3</sub>N<sub>3</sub> (VIII), mit Acetanhydrid u. etwas Pyridin, Prismen mit 1/2 H<sub>2</sub>O aus A., Äthylacetat oder Acetanhydrid, F. 175—176°.

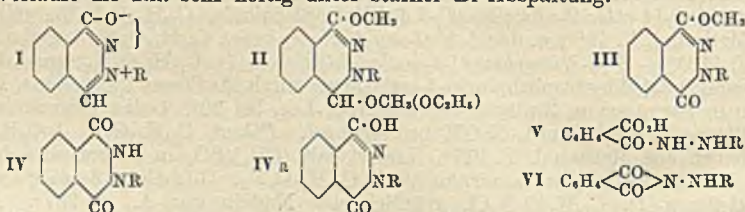
2,5-Diketo-3-[4'-chlor-2'-aminophenyl]-isoindolinopyrazolidocolin, C<sub>16</sub>H<sub>11</sub>O<sub>2</sub>N<sub>3</sub>Cl, Nadeln aus Essigsäure oder Äthylacetat, F. 253—254°. *Acetylverb.*, C<sub>18</sub>H<sub>14</sub>O<sub>3</sub>N<sub>3</sub>Cl, Prismen aus Äthylacetat, F. 242—243°. — 2,2'-Anhydro-2,5-diketo-3-[2'-aminophenyl]-isoindolinopyrazolidocolin, C<sub>16</sub>H<sub>11</sub>ON<sub>3</sub> (IX), aus VII beim Auflösen in H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (1:1) bei 70° oder beim Kochen mit POCl<sub>3</sub> in Toluol. Nadeln aus wss. Essigsäure, F. 219—221°. *Pikrat*, C<sub>16</sub>H<sub>11</sub>ON<sub>3</sub> + C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>O<sub>7</sub>N<sub>3</sub>, auch direkt aus VII erhalten; gelbe Nadeln aus A., F. 234 bis 236°. 2,2'-Anhydro-2,5-diketo-3-[4'-chlor-2'-aminophenyl]-isoindolinopyrazolidocolin, C<sub>16</sub>H<sub>10</sub>ON<sub>3</sub>Cl, Nadeln aus wss. Essigsäure, F. 238—239°. 2C<sub>16</sub>H<sub>10</sub>ON<sub>2</sub>Cl + H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, Prismen aus Eg., F. 278°. — 2-[2-Aminophenylamino]-isoindolinon-3-essigsäure, C<sub>16</sub>H<sub>15</sub>O<sub>3</sub>N<sub>3</sub> (X), durch Red. von V mit Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>4</sub> in wss. A. bei 70°, weniger gut mit SnCl<sub>2</sub> in saurer Lsg. Tafeln aus verd. A., F. 183° (Zers.), wird an der Luft rasch braun. Gibt mit Acetanhydrid mit oder ohne Pyridin VIII. 2-[4-Chlor-2-aminophenylamino]-isoindolinon-3-essigsäure, C<sub>16</sub>H<sub>14</sub>O<sub>3</sub>N<sub>3</sub>Cl, Tafeln aus verd. A., F. 195° (Zers.). — *Lactam der 2-[2-Aminophenylamino]-isoindolinon-3-essigsäure*, C<sub>16</sub>H<sub>13</sub>O<sub>2</sub>N<sub>3</sub> (XI), aus VII oder X mit sd. verd. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. Nadeln aus Essigsäure, Prismen aus Essigsäure, F. 227°. HBr-Salz, Prismen, F. 264—265°. *Pikrat*, C<sub>16</sub>H<sub>13</sub>O<sub>2</sub>N<sub>3</sub> + C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>O<sub>7</sub>N<sub>3</sub>, gelbe Nadeln aus A., F. 229—230°. 2-[4-Chlor-2-aminophenylamino]-isoindolinon-3-essigsäurelactam, C<sub>16</sub>H<sub>12</sub>O<sub>2</sub>N<sub>3</sub>Cl, Nadeln aus Äthylacetat oder A., F. 237°. — 3-[2-Nitrophenyl]-3,4-dihydrophthalazin-4-essigsäure-1-sulfonsaures Na, NaC<sub>16</sub>H<sub>12</sub>O<sub>2</sub>N<sub>3</sub>S (III), durch 2-tägiges Aufbewahren einer Lsg. von 1-[2-nitrobenzolo]-β-naphthochinon-1-sulfonsaurem Na (vgl. oben) in NaOH u. nachfolgendes Ansäuern oder durch Einw. von NaOH auf das Salz II (3 Tage bei gewöhnlicher Temp. oder 3 1/2 Stdn. bei 60°). Gelbe Nadeln aus Äthylacetat, orangefelbe Prismen aus verd. A. 3-[4-Chlor-2-nitrophenyl]-3,4-dihydrophthalazin-4-essigsäure-1-sulfonsaures Na, NaC<sub>16</sub>H<sub>11</sub>O<sub>2</sub>N<sub>3</sub>ClS, gelbe Prismen aus W. Das 5-Chlor-2-nitrophenylderiv. wurde nur amorph erhalten. — 1-Oxy-3-[2-nitrophenyl]-3,4-dihydrophthalazin-4-essigsäure, C<sub>16</sub>H<sub>13</sub>O<sub>3</sub>N<sub>3</sub> (XII), durch Zusatz von konz. HCl zu einer sd. wss. Lsg. des Salzes III bis zum Aufhören der SO<sub>2</sub>-Entw. Gelbe Nadeln aus Äthylacetat, orangefelbe Prismen aus Eg., F. 248°, l. in NaOH u. Soda tief violettrot, in k. konz. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> gelb. *Methylester*, C<sub>17</sub>H<sub>16</sub>O<sub>5</sub>N<sub>3</sub>, gelbe Nadeln aus Methanol, F. 146°. *Äthylester*, C<sub>18</sub>H<sub>17</sub>O<sub>5</sub>N<sub>3</sub>, gelbe Prismen aus A., F. 163°; die Ester lösen sich in sd. Sodalg. braunrot, in sd. NaOH rötlichviolett. *Anilid*, C<sub>22</sub>H<sub>18</sub>O<sub>4</sub>N<sub>4</sub>, orangefelbe Prismen aus Äthylacetat, F. 128°, l. in sd. NaOH fuchsinrot. 1-Oxy-3-[4-chlor-2-nitrophenyl]-3,4-dihydrophthalazin-4-essigsäure, C<sub>16</sub>H<sub>12</sub>O<sub>3</sub>N<sub>3</sub>Cl, orangefelbe Nadeln aus Äthylacetat, F. 229—230°. *Methylester*, C<sub>17</sub>H<sub>14</sub>O<sub>5</sub>N<sub>3</sub>Cl, gelbe Nadeln aus Methanol, F. 163—164°. *Äthylester*, gelbe Prismen aus A., F. 145°, l. in sd. Sodalg. u. w. NaOH rötlichviolett. *Anilid*, C<sub>22</sub>H<sub>17</sub>O<sub>4</sub>N<sub>4</sub>Cl, goldgelbe, alkoholhaltige, an der Luft verwitternde Tafeln aus A.; gelbliche Nadeln aus Toluol, F. 130°, l. in sd. NaOH fuchsinrot, rasch in rötlichbraun übergehend. 1-Oxy-3-[5-chlor-2-nitrophenyl]-3,4-dihydrophthalazin-4-essigsäure, gelbe Nadeln aus Äthylacetat, F. 241—242°. *Methylester*, gelbe Prismen aus Methanol, F. 163°. *Äthylester*, gelbe Prismen aus A., F. 153°. *Anilid*, grünlichgelbe Nadeln aus Toluol, F. 223°. — 1-Keto-3-[2-nitrophenyl]-2-methyltetrahydrophthalazin-4-essigsäure, C<sub>17</sub>H<sub>16</sub>O<sub>5</sub>N<sub>3</sub>, durch N-Methylierung von XII, gelbe Prismen aus Methanol, F. 207°, l. in verd. Alkalien gelb. *Methylester*, C<sub>18</sub>H<sub>17</sub>O<sub>5</sub>N<sub>3</sub>, orangefelbe Prismen aus Methanol, F. 133—134°, kann auch durch Methylierung von XII oder deren Methylester mit (CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> in alkal. Lsg. erhalten werden. — 1-Keto-3-[2-aminophenyl]-2-methyltetrahydrophthalazin-4-essigsäure, aus der entsprechenden Nitroverb. mit Fe u. Essigsäure. Flockiger Nd.; geht beim Kochen mit verd. HCl in das *Lactam*, C<sub>17</sub>H<sub>15</sub>O<sub>2</sub>N<sub>3</sub>, Prismen aus A., F. 315—317°, über. — 1-Keto-3-[4-chlor-2-nitrophenyl]-2-methyltetrahydrophthalazin-4-essigsäure, C<sub>17</sub>H<sub>14</sub>O<sub>5</sub>N<sub>3</sub>Cl, gelbe Prismen aus Methanol, F. 207°. *Methylester*, C<sub>18</sub>H<sub>16</sub>O<sub>5</sub>N<sub>3</sub>Cl, orangefelbe Prismen aus Methanol, F. 129—130°. 1-Keto-3-[4-chlor-2-aminophenyl]-2-methyltetrahydrophthalazin-4-essigsäure, C<sub>17</sub>H<sub>16</sub>O<sub>3</sub>N<sub>3</sub>Cl, aus der Nitroverb. u. alkal. Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>4</sub>-Lsg., fast farblose Prismen aus verd. A., F. 225°; erstarrt wieder u. schm. erneut bei 300° (Zers.). Gibt beim Kochen mit HCl das *Lactam*, C<sub>17</sub>H<sub>14</sub>O<sub>2</sub>N<sub>3</sub>Cl, Prismen aus A., F. 321°. — 1-Keto-3-[5-chlor-2-nitrophenyl]-2-methyltetrahydrophthalazin-4-essigsäure, orangefelbe Prismen aus Toluol oder wss. Essigsäure, F. 225°. *Methylester*, entsteht aus der Säure schon beim Umkrystallisieren aus Methanol, fast farblose Tafeln, F. 143°. — 1-Oxy-3-[2-aminophenyl]-3,4-dihydrophthalazin-4-essigsäure, C<sub>16</sub>H<sub>15</sub>O<sub>3</sub>N<sub>3</sub> (XIII), aus der Nitroverb. u. Fe in wss. Essigsäure. Fast farbloses Pulver, F. 160°, erstarrt bei 170° wieder, schm. erneut bei 293—294°. Beim Umkrystallisieren entsteht

das Lactam,  $C_{16}H_{13}O_2N_3$  (XIV), Nadeln, F. 293°, l. in h. NaOH mit gelber Farbe, durch Säuren unverändert fällbar. Beim Kochen der Säure mit  $H_2SO_4$  (1:1) entsteht das Sulfat einer bei 165° schm. Verb. unbekannter Konst., die das Verh., aber nicht die Zus. des erwarteten 3-[2-Aminophenyl]-phthalazons-(1) zeigt. 1-Oxy-3-[4-chlor-2-aminophenyl]-3,4-dihydrophthalazin-4-essigsäure,  $C_{16}H_{14}O_4N_3Cl$ , fast farbloses Pulver, F. 214°, erstarrt bei 220°, schm. erneut bei 304°. Lactam,  $C_{16}H_{12}O_2N_3Cl$ , Nadeln, F. 304°. 1-Oxy-3-[5-chlor-2-aminophenyl]-3,4-dihydrophthalazin-4-essigsäurelactam, Nadeln aus A., F. 303—304°. — 3-[4-Chlor-2-aminophenyl]-phthalazon-(I),  $C_{14}H_{10}ON_3Cl$ , durch Kochen von 1-Oxy-3-[4-chlor-2-aminophenyl]-3,4-dihydrophthalazin-4-essigsäure mit verd.  $H_2SO_4$ . Blaßgrünlichgelbe Prismen aus A., wird bei 200° dunkel, sublimiert langsam bei 300—350°. Acetylderiv.,  $C_{16}H_{12}O_2N_3Cl$ , gelbliche Nadeln aus wss. A. oder Essigsäure, F. 130—131°. — o-Benzylbenzimidazol,  $C_{14}H_{10}N_2$  (XV), durch Red. von 1-Oxy-3-[2-nitrophenyl]-3,4-dihydrophthalazin-4-essigsäure mit  $SnCl_2$  u. Sn in sd. konz. HCl oder durch Kochen der entsprechenden Aminoverb. mit Zn-Staub u. verd.  $H_2SO_4$ . Tafeln aus verd. A., F. 212°; ident. mit der von THIELE u. FALK (Liebigs Ann. Chem. 347 [1906]. 125) aus Phthalaldehyd u. o-Phenylendiamin erhaltenen Verb. (vgl. indessen BETRABET u. CHAKRAVARTI, C. 1930. II. 3025; der Ref.). Gibt mit  $KMnO_4$  in essigsaurer Lsg. o-Benzoylbenzimidazol (XVI), gelbe Nadeln, F. 211°, das beim Kochen mit Sodalsg. u. nachfolgenden Ansäuern Phenylbenzimidazol-o-carbonsäure (XVII), Nadeln, F. 270°, liefert. 5-Chlor-o-benzylbenzimidazol (XV), analog aus 1-Oxy-3-[4-chlor-2-nitro-2-aminophenyl]-3,4-dihydrophthalazin-4-essigsäure oder aus Phthalaldehyd u. 4-Chlor-o-phenylendiamin. Tafeln aus verd. A., F. 242°. Gibt mit  $KMnO_4$  in sd. Essigsäure 5-Chlor-o-benzoylbenzimidazol,  $C_{14}H_9ON_2Cl$  (XVI), gelbe Nadeln aus A. oder Toluol; daraus 5-Chlor-2-phenylbenzimidazol-o-carbonsäure,  $C_{14}H_9O_2N_2Cl$  (XVII), Nadeln aus Eg., F. 285°. — 3-[2-Nitrophenyl]-phthalazon-(I),  $C_{14}H_9ON_3$  (XVIII), aus 1-Oxy-3-[2-nitrophenyl]-3,4-dihydrophthalazin-4-essigsäure beim Kochen mit  $H_2SO_4$ . Gelbe Prismen aus Methanol, F. 266°, l. in w. verd. NaOH violett. Pikrat,  $C_{14}H_9O_3N_3 + C_6H_7O_7N_3$ , gelbe Prismen aus Äthylacetat, F. 214—215°. 3-[4-Chlor-2-nitrophenyl]-phthalazon-(I),  $C_{14}H_8O_2N_3Cl$ , gelbe Nadeln aus Methanol, F. 233°, l. in w. verd. NaOH fuchsinrot. — 1,4-Dimethoxy-3-[2-nitrophenyl]-3,4-dihydrophthalazin,  $C_{16}H_{16}O_4N_3$  (XIX, R =  $CH_3$ ), durch Behandeln von XVIII mit  $(CH_3)_2SO_4$  in Nitrobenzol u. Umkrystallisieren des Rk.-Prod. aus Methanol. Gelbe Nadeln, F. 135°. Beim Umkrystallisieren des Prod. aus A. erhält man das 1-Methoxy-4-äthoxyderiv. (XIX, R =  $C_2H_5$ ), gelbe Nadeln, F. 150°. Beide Verbb. zersetzen sich beim Erhitzen. Analog 1,4-Dimethoxy-3-[4-chlor-2-nitrophenyl]-3,4-dihydrophthalazin,  $C_{16}H_{14}O_4N_3Cl$ , gelbe Tafeln aus Methanol, F. 138° u. das 1-Methoxy-4-äthoxyderiv.,  $C_{17}H_{16}O_4N_3Cl$ , gelbe Tafeln aus A., F. 110°. — 3-[2-Nitrophenyl]-4-methylphthalazon-(I),  $C_{15}H_{11}O_3N_3$ , aus 1-Oxy-3-[2-nitrophenyl]-3,4-dihydrophthalazin-4-essigsäure durch Auflösen in k. konz.  $H_2SO_4$ , Eingießen in Eiswasser u. Zufügen von  $Na_2Cr_2O_7$ -Lsg. bei 30°. Gelbe Prismen aus A., F. 226° (Zers.), l. in h. verd. NaOH bräunlichrot. Pikrat,  $C_{15}H_{11}O_3N_3 + C_6H_3O_7N_3$ , gelbe Prismen aus Methanol, F. 217°. Liefert mit  $(CH_3)_2SO_4$  in Nitrobenzol bei 110 bis 120° eine rötlichbraune, amorphe Verb.  $C_{16}H_{13}O_3N_3$ . 3-[4-Chlor-2-nitrophenyl]-4-methylphthalazon-(I),  $C_{15}H_{10}O_3N_3Cl$ , grünlichgelbe Nadeln aus A., F. 237°. Pikrat,  $C_{15}H_{10}O_3N_3Cl + C_6H_3O_7N_3$ , gelbe Nadeln aus A., F. 233°. — 3-[2-Aminophenyl]-phthalazon-(I)-essigsäure-(4)-lactam,  $C_{16}H_{11}O_2N_3$  (XX), analog den beiden vorigen Verbb. aus 1-Oxy-3-[2-aminophenyl]-3,4-dihydrophthalazin-4-essigsäure. Prismen aus verd. Essigsäure, Nadeln aus Eg., F. 302°, l. in w. verd. NaOH orange. 3-[4-Chlor-2-aminophenyl]-phthalazon-(I)-essigsäure-(4)-lactam,  $C_{16}H_{10}O_2N_3Cl$ , Nadeln aus verd. Essigsäure, F. 314°. — 3-[2-Aminophenyl]-4-methylphthalazon-(I),  $C_{15}H_{13}ON_3$  (XXI), aus XVIII oder XX u.  $Na_2S$  in sd. W. Gelbliche Nadeln aus Pyridin, F. 218°. Acetylverb.,  $C_{17}H_{15}O_2N_3$ , rötliche Prismen aus A., F. 274°. 3-[4-Chlor-2-aminophenyl]-4-methylphthalazon-(I),  $C_{15}H_{12}ON_3Cl$ , Nadeln aus A., F. 257°. Acetylverb.,  $C_{17}H_{14}O_2N_3Cl$ , Tafeln aus A., F. 296°, wird am Licht rasch blau. — 1-Keto-3-[2-aminophenyl]-4-methyltetrahydrophthalazin,  $C_{15}H_{12}ON_3$  (XXII), aus 3-[2-Nitro- oder 2-Aminophenyl]-4-methylphthalazon-(I) mit Zn-Staub in sd. verd.  $H_2SO_4$ . Gelbliche Prismen aus Äthylacetat, F. 221°. 1-Keto-3-[4-chlor-2-aminophenyl]-4-methyltetrahydrophthalazin,  $C_{15}H_{11}ON_3Cl$ , benzolhaltige, rasch opak werdende Nadeln aus Bzl., F. 200°. (J. chem. Soc. London 1935. 1796—1808. Dez.)

OSTERTAG.

F. M. Rowe, J. G. Gillan und A. T. Peters, Eine Reaktion einiger von  $\beta$ -Naphthol-1-sulfonsäure abgeleiteter Diazosulfonate. XIV. Darstellung von 1,4-Diketo-3-(nitroaryl)-tetrahydrophthalazinen oder 4-Keto-1-oxy-3-(nitroaryl)-3,4-dihydrophthalazinen und ver-

wandten Verbindungen. (XIII. vgl. vorst. Ref.) Die aus 3-[4-Nitrophenyl]-phthalazon-(1) u.  $(\text{CH}_3)_2\text{SO}_4$  in Nitrobenzol entstehende methylierte Base I gibt mit Alkoholen Verbb. II, die beim Erhitzen auf 110—140° in 4-Keto-1-methoxy-3-[4-nitrophenyl]-3,4-dihydrophthalazin (III) übergehen; dieses läßt sich leicht unter Bldg. von 1,4-Diketo-3-[4-nitrophenyl]-tetrahydrophthalazin (IV) demethylieren (C. 1928. II. 2651). Das gleiche Verh. zeigen auch die Methylderiv. des 3-[3-Nitrophenyl]- u. 3-[4-Nitro-2-methylphenyl]-phthalazons-(1), während in anderen Fällen die Darst. der Verbb. III nicht gelang. Vff. beschreiben nunmehr die Synthese einiger Verbb. III. Das durch Kochen von V mit Nitrobenzol oder durch Schmelzen von 2 Mol p-Nitrophenylhydrazin mit 1 Mol Phthalsäureanhydrid erhaltliche Phthalyl-4-nitrophenylhydrazin VI geht beim Kochen der Lsg. in alkoh.  $\text{NaOC}_2\text{H}_5$ , die das Na-Salz von V enthält, in IV ( $\text{R} = \text{p-C}_6\text{H}_4 \cdot \text{NO}_2$ ) über. Verss., IV durch Oxydation von 3-[4-Nitrophenyl]-phthalazon-(4) oder durch Umsetzung von Acetyl- oder Benzoyl-p-nitrophenylhydrazin mit Phthalsäureanhydrid herzustellen, waren erfolglos. Das mit Phthalazidion-(1,4) oder 1,4-Dioxyphthalazin nahe verwandte IV reagiert ausschließlich in der tautomeren Form IV a. Es gibt leicht ein Acetylderiv., reagiert aber nicht mit  $(\text{CH}_3)_2\text{SO}_4$  in Nitrobenzol oder mit  $\text{CH}_3\text{J}$  u. methylalkoh. NaOH, doch erhält man aus dem Ag-Salz u.  $\text{CH}_3\text{J}$  leicht einen Methyläther III. Die Darst. von N-Methylderiv. aus 1,4-Diketo-3-nitroaryl-tetrahydrophthalazinen ist bisher nicht gelungen. Eine von MEYER u. HÖTTE (J. prakt. Chem. [2] 35 [1887]. 287) als „ $\beta$ -Phthalylphenylhydrazin-N-äthyläther“ (F. 109<sup>n</sup>) beschriebene Verb. wurde als 4-Keto-1-äthoxy-3-phenyl-3,4-dihydrophthalazin erkannt; sie entsteht auch beim Kochen von IV ( $\text{R} = \text{C}_6\text{H}_5$ ) mit  $\text{C}_2\text{H}_5\text{J}$  u. alkoh. KOH oder aus dem Ag-Salz dieser Verb. u.  $\text{C}_2\text{H}_5\text{J}$  in A. u. spaltet  $\text{C}_2\text{H}_5$  leicht wieder ab. — Die Darst. von Verb. IV aus den Phthalylnitroarylhydrazinen VI ist nicht allgemein anwendbar; nur die o-, m- u. p-Nitrophenylderiv. u. das 4-Nitro-2-methylphenylderiv. sind dieser Umwandlung zugänglich. Die Leichtigkeit des Ringschlusses nimmt in der Reihe 3-Nitrophenyl- > 4-Nitrophenyl- > 4-Nitro-2-methylphenyl- > 2-Nitrophenyl- ab. Alle Verss., halogenierte 4-Nitrophenyl- u. 4-Nitro-2-methylphenyl- u. 2-Nitrophenyl- umzusetzen, lieferten nur die o-Carboxybenzoylarylhidrazine; auch Erhitzen mit  $\text{NaOC}_2\text{H}_5$  u. Alkyljodiden auf 170° war erfolglos. Die auf diesem Wege nicht zugänglichen Verbb. IV wurden schließlich auf andere Weise dargestellt. 1-Oxy-3-(nitroaryl)-3,4-dihydrophthalazin-4-essigsäuren geben mit überschüssigem  $\text{KMnO}_4$  in h. wss. Suspension meist in guter Ausbeute die entsprechenden Verbb. IV; nur bei der 2,6-Dibrom-4-nitroverb. verläuft die Rk. sehr heftig unter starker Br-Abspaltung.



Versuche. o-Carboxybenzoyl-4-nitrophenylhydrazin,  $\text{C}_{14}\text{H}_{11}\text{O}_5\text{N}_3$  (V,  $\text{R} = \text{p-C}_6\text{H}_4 \cdot \text{NO}_2$ ), aus p-Nitrophenylhydrazin u. Phthalsäureanhydrid in Chlf. bei gewöhnlicher Temp. Fast farblose Nadeln aus Eg., F. 241—245°, wird beim Aufbewahren hellbraun. L. in k. Sodalsg. tief rot. Phthalyl-4-nitrophenylhydrazin,  $\text{C}_{14}\text{H}_9\text{O}_4\text{N}_3$  (VI), aus dem vorigem beim Kochen mit Nitrobenzol oder aus Phthalsäureanhydrid u. p-Nitrophenylhydrazin bei 150°. Schwach gelbliche Tafeln aus Eg., F. 248°, l. sich in sd. Sodalsg. allmählich unter Bldg. von V. 1,4-Diketo-3-[4-nitrophenyl]-tetrahydrophthalazin,  $\text{C}_{14}\text{H}_9\text{O}_4\text{N}_3$  (IV bzw. IV a,  $\text{R} = \text{p-C}_6\text{H}_4 \cdot \text{NO}_2$ ), durch Auflösen von 20 g V in  $\text{NaOC}_2\text{H}_5$ -Lsg. (2 g Na in 100 ccm absol. A.) u. nachfolgendes 18-std. Kochen (Verf. a) oder durch Eintragen von 15 g  $\text{KMnO}_4$  in eine Suspension von 10 g 1-Oxy-3-[4-nitrophenyl]-3,4-dihydrophthalazin-4-essigsäure in 100 ccm W. bei 70° u. nachfolgendes Aufkochen (Verf. b). Fast farblose Nadeln aus Eg., F. 307°.  $\text{AgC}_{14}\text{H}_9\text{O}_4\text{N}_3$ , gelbe Nadeln. 4-Keto-1-acetoxy-3-[4-nitrophenyl]-3,4-dihydrophthalazin,  $\text{C}_{16}\text{H}_{11}\text{O}_5\text{N}_3$ , aus dem vorigen durch Kochen mit Acetanhydrid oder durch Behandeln des Ag-Salzes mit  $\text{CH}_3 \cdot \text{COCl}$  in sd. Bzl. Gelbliche Prismen aus Bzl., F. 222°. 4-Keto-1-methoxy-3-[4-nitrophenyl]-3,4-dihydrophthalazin (III,  $\text{R} = \text{p-C}_6\text{H}_4 \cdot \text{NO}_2$ ), aus dem Ag-Salz von IV u.  $\text{CH}_3\text{J}$  in sd. Methanol. Fast farblose Nadeln, F. 199°. — Die folgenden Verbb. wurden meist analog den entsprechenden 4-Nitrophenylderiv. dargestellt. o-Carboxybenzoyl-

*3-nitrophenylhydrazin*, gelbliche Prismen, F. 193—194°; erstarrt wieder u. schm. erneut bei 217—219°; l. in Sodalslg. gelb. Gibt beim Kochen mit Nitrobenzol 59%, *Phthalyl-3-nitrophenylhydrazin* (gelbliche Prismen aus Eg., F. 227—228°) u. 11%, *1,4-Diketo-3-[3-nitrophenyl]-tetrahydrophthalazin*, das außerdem nach Verf. a) u. b) (Ausbeute 90 u. 67%) dargestellt wurde. Nadeln aus A., F. 280°. Ag-Salz, gelbliche Prismen. *4-Keto-1-acetoxy-3-[3-nitrophenyl]-3,4-dihydrophthalazin*, C<sub>15</sub>H<sub>11</sub>O<sub>5</sub>N<sub>3</sub>, Nadeln aus Bzl., F. 164°. *4-Keto-1-methoxy-3-[3-nitrophenyl]-3,4-dihydrophthalazin*, Nadeln aus A., F. 182°. — *o-Carboxybenzoyl-2-nitrophenylhydrazin*, orangegelbe Nadeln, F. 290—294°, läßt sich aus Chlf. ohne Ringschluß umkristallisieren; l. in Sodalslg. blauviolett. *Phthalyl-2-nitrophenylhydrazin*, aus dem vorigen u. sd. Eg., Ausbeute 96%. Gelbliche Prismen aus Eg., F. 293—294°. *1,4-Diketo-3-[2-nitrophenyl]-tetrahydrophthalazin*, entsteht nach Verf. a) nur in Spuren, nach b) in 46%ig. Ausbeute. Gelbliche Prismen aus Eg., F. 293—294°, l. in Sodalslg. gelb. Ag-Salz, gelbe Nadeln. *4-Keto-1-methoxy-3-[2-nitrophenyl]-3,4-dihydrophthalazin*, C<sub>15</sub>H<sub>11</sub>O<sub>4</sub>N<sub>3</sub>, aus dem Ag-Salz u. CH<sub>3</sub>J in sd. Bzl. Fast farblose Nadeln aus Bzl. oder Methanol, F. 176—177°. — *o-Carboxybenzoyl-4-nitro-2-methylphenylhydrazin*, C<sub>15</sub>H<sub>13</sub>O<sub>5</sub>N<sub>3</sub>, gelbliche Nadeln, F. 219°. *Phthalyl-4-nitro-2-methylphenylhydrazin*, C<sub>16</sub>H<sub>11</sub>O<sub>4</sub>N<sub>3</sub>, aus dem vorigen mit sd. Eg., fast farblose Nadeln, F. 228°. *1,4-Diketo-3-[4-nitro-2-methylphenyl]-tetrahydrophthalazin*, C<sub>15</sub>H<sub>11</sub>O<sub>4</sub>N<sub>3</sub>, nach a) oder b), Ausbeute 26,7 u. 63,2%. Prismen aus A., F. 271°. AgC<sub>15</sub>H<sub>10</sub>O<sub>4</sub>N<sub>3</sub>, gelbe Nadeln. *4-Keto-1-methoxy-3-[4-nitro-2-methylphenyl]-3,4-dihydrophthalazin*, Nadeln aus Eg., F. 185°. — *o-Carboxybenzoyl-2-chlor-4-nitrophenylhydrazin*, C<sub>14</sub>H<sub>9</sub>O<sub>5</sub>N<sub>3</sub>Cl, Nadeln, F. 270—275°. *Phthalyl-2-chlor-4-nitrophenylhydrazin*, C<sub>14</sub>H<sub>9</sub>O<sub>4</sub>N<sub>3</sub>Cl, Nadeln aus Eg., F. 267°. *1,4-Diketo-3-[2-chlor-4-nitrophenyl]-tetrahydrophthalazin*, C<sub>14</sub>H<sub>8</sub>O<sub>4</sub>N<sub>3</sub>Cl, nur nach b) dargestellt, Ausbeute 24%. Nadeln aus Eg., F. 271—272°. Ag-Salz, gelbe Nadeln. *4-Keto-1-methoxy-3-[2-chlor-4-nitrophenyl]-3,4-dihydrophthalazin*, C<sub>15</sub>H<sub>10</sub>O<sub>4</sub>N<sub>3</sub>Cl, aus dem Ag-Salz u. CH<sub>3</sub>J in sd. Bzl. Gelbliche Prismen aus Bzl., F. 193—194°. — *o-Carboxybenzoyl-2-brom-4-nitrophenylhydrazin*, C<sub>14</sub>H<sub>9</sub>O<sub>5</sub>N<sub>3</sub>Br, Nadeln, F. 232°, erstarrt wieder u. schm. erneut bei 280 bis 282°. *Phthalyl-2-brom-4-nitrophenylhydrazin*, C<sub>14</sub>H<sub>8</sub>O<sub>4</sub>N<sub>3</sub>Br, durch Kochen des vorigen mit Nitrobenzol oder Acetanhydrid. Nadeln aus Eg., F. 282—283°; bei kurzem Kochen mit Acetanhydrid wird eine gelbe Modifikation von gleichem F. erhalten. *1,4-Diketo-3-[2-brom-4-nitrophenyl]-tetrahydrophthalazin*, C<sub>14</sub>H<sub>8</sub>O<sub>4</sub>N<sub>3</sub>Br, nur nach b) dargestellt (59,4%). Fast farblose Nadeln aus Eg., F. 273—274°. *4-Keto-1-methoxy-3-[2-brom-4-nitrophenyl]-3,4-dihydrophthalazin*, C<sub>15</sub>H<sub>10</sub>O<sub>4</sub>N<sub>3</sub>Br, gelbliche Prismen aus Bzl., F. 167—168°. — *2,6-Dichlor-4-nitrophenylhydrazin*, C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>O<sub>2</sub>N<sub>3</sub>Cl<sub>2</sub>, durch Diazotieren von 2,6-Dichlor-4-nitroanilin in konz. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> mit NaNO<sub>2</sub> u. Eis, Zers. der überschüssigen HNO<sub>2</sub> mit Harnstoff u. Eintragen der k. Diazols in SnCl<sub>2</sub> + konz. HCl bei -10°. Gelbe Nadeln aus A., F. 133°. Benzalverb., C<sub>13</sub>H<sub>9</sub>O<sub>2</sub>N<sub>3</sub>Cl<sub>2</sub>, orange Nadeln aus A., F. 153°. *o-Carboxybenzoyl-2,6-dichlor-4-nitrophenylhydrazin*, C<sub>14</sub>H<sub>7</sub>O<sub>5</sub>N<sub>3</sub>Cl<sub>2</sub>, Nadeln aus A., F. 192°. *Phthalyl-2,6-dichlor-4-nitrophenylhydrazin*, C<sub>14</sub>H<sub>7</sub>O<sub>4</sub>N<sub>3</sub>Cl<sub>2</sub>, fast farblose Nadeln aus Eg., F. 202°. *1,4-Diketo-3-[2,6-dichlor-4-nitrophenyl]-tetrahydrophthalazin*, nur nach b) dargestellt (50,6%), Nadeln aus Eg., F. 309—310°. *4-Keto-1-methoxy-3-[2,6-dichlor-4-nitrophenyl]-3,4-dihydrophthalazin*, C<sub>15</sub>H<sub>9</sub>O<sub>4</sub>N<sub>3</sub>Cl<sub>2</sub>, fast farblose Prismen aus Methanol, F. 178—179°. — *2,6-Dibrom-4-nitrophenylhydrazin*, C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>O<sub>2</sub>N<sub>3</sub>Br<sub>2</sub>, aus diazotiertem 2,6-Dibrom-4-nitroanilin. Gelbliche Nadeln aus A. bei raschem Abkühlen, wird bei 110° rot u. geht bei längerem Erwärmen auf 80° oder bei mehrwöchigem Aufbewahren in A. in tiefrote Prismen über. F. beider Formen 135 bis 136°. Benzalderiv., C<sub>13</sub>H<sub>9</sub>O<sub>2</sub>N<sub>3</sub>Br<sub>2</sub>, orange Nadeln aus A., F. 168—169°. *o-Carboxybenzoyl-2,6-dibrom-4-nitrophenylhydrazin*, C<sub>14</sub>H<sub>7</sub>O<sub>5</sub>N<sub>3</sub>Br<sub>2</sub>, Nadeln aus A., F. 200°, wird wieder fest u. schm. erneut bei 227°. *Phthalyl-2,6-dibrom-4-nitrophenylhydrazin*, C<sub>14</sub>H<sub>7</sub>O<sub>4</sub>N<sub>3</sub>Br<sub>2</sub>, schwach gelbliche Prismen aus Eg., F. 230°. *1,4-Diketo-3-[2,6-dibrom-4-nitrophenyl]-tetrahydrophthalazin*, C<sub>14</sub>H<sub>7</sub>O<sub>4</sub>N<sub>3</sub>Br<sub>2</sub>, nach Verf. b); Ausbeute infolge Br-Abspaltung gering. Schwach gelbliche Nadeln aus A. u. Eg., F. 327—329°, l. in Sodalslg. gelb. — *1,4-Diketo-3-phenyltetrahydrophthalazin*, neben Phthalylphenylhydrazin (F. 178 bis 179°) beim Kochen von *o*-Carboxybenzoylphenylhydrazin (aus Phenylhydrazin u. Phthalsäureanhydrid in Chlf.) mit Nitrobenzol. Aus Eg. farblose u. strohgelbe Prismen, F. 212—213°. *4-Keto-1-äthoxy-3-phenyl-3,4-dihydrophthalazin*, C<sub>16</sub>H<sub>14</sub>O<sub>2</sub>N<sub>2</sub> (von MEYER u. HÖTTE als *N*-Äthylderiv. angesehen), aus dem vorigen durch Kochen mit C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>J u. alkoh. KOH oder durch Behandeln des Ag-Salzes mit C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>J in sd. A. Nadeln aus A., F. 108—109°. Geht beim Erhitzen mit HBr u. etwas Eg. aus 100° wieder in Diketo-phenyltetrahydrophthalazin über. *4-Keto-1-methoxy-3-phenyl-3,4-dihydrophthalazin*,

C<sub>15</sub>H<sub>12</sub>O<sub>2</sub>N<sub>2</sub>, Nadeln, F. 109—111°. (J. chem. Soc. London 1935. 1808—15. Dez. Leeds, Univ., Clothworkers Research Labor.) OSTERTAG.

**D. J. Bell**, *Die gleichzeitige Bildung von zwei isomeren Isopropylidenderivaten des 2-Methyl-γ-methylglucosids*. Bei Kondensation von γ-Methylglucosid mit Aceton in Ggw. von 1% H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> u. wasserfreiem CuSO<sub>4</sub> (25 g auf 150 ccm) entsteht ein Gemisch der 3,5-Isopropyliden- u. 5,6-Isopropylidenverb., C<sub>11</sub>H<sub>20</sub>O<sub>6</sub>. Zum Beweis wurde methyliert, hydrolysiert, glucosidifiziert u. dann krystallin. 2,3-Dimethyl-β-methylglucosid-4,6-dinitrat, C<sub>9</sub>H<sub>16</sub>O<sub>10</sub>N<sub>2</sub>, F. 99—100° (vgl. OLDHAM u. RUTHERFORD, C. 1932. I. 2018) u. krystallin. 3,4-Di-p-toluolsulfonyl-2,6-dimethyl-β-methylglucosid, C<sub>23</sub>H<sub>30</sub>O<sub>16</sub>S<sub>2</sub>, F. 157—159°, isoliert. (J. chem. Soc. London 1936. 186—87. Febr. Aberdeen, Univ., Marischal College.) ELSNER.

**Alf af Ekenstam**, *Über das Verhalten der Cellulose in Mineralsäurelösungen*. I. *Die Bestimmung des Molekulargewichts in Phosphorsäurelösung*. (Vgl. C. 1934. II. 2973.) Alle in der Natur vorkommenden Cellulosearten sind sehr uneinheitlich, da sie Gemische von Homologen verschiedener Moleküllänge darstellen. In Mineralsäurelsgg. ist die Cellulose in Form von Oxoniumverb., d. h. Additionsverb. von Cellulose u. hydratisierter Säure enthalten, z. B. (C<sub>6</sub>H<sub>10</sub>O<sub>5</sub> · 2 H<sub>2</sub>O · H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>)<sub>n</sub>, (C<sub>6</sub>H<sub>10</sub>O<sub>5</sub> · 4 H<sub>2</sub>O · H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>)<sub>n</sub>, (C<sub>6</sub>H<sub>10</sub>O<sub>5</sub> · H<sub>2</sub>O · HNO<sub>3</sub>)<sub>n</sub>. Diese Verb. sind l. in Säuren, u. zwar in um so wasserreicheren, je kleiner das Mol.-Gewicht der Cellulose ist. Bei niedriger Temp. erfolgt die Lsg. in verdünnteren Säuren als bei höherer Temp. Die Oxoniumverb. sind unbeständig gegen W. Hochmolekulare Cellulosen werden durch W. oder verd. Säure in gequellener Form wieder ausgefällt u. lassen sich durch Waschen mit reinem W. säurefrei zurückerhalten. Esterbldg. findet nur in HNO<sub>3</sub> statt. Für Mol.-Gewichtsbest. ist H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> als Lösungsm. am geeignetsten, da sich die Cellulose (nicht native) darin (im Gegensatz zu H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>), besonders bei niedriger Temp. stundenlang unverändert hält. In H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> ist die Cellulose nicht O<sub>2</sub>-empfindlich wie in SCHWEIZERS Reagens. — Ausführung der Mol.-Gewichtsbest. viscosimetr. nach STAUDINGER bei 0 u. bei 20° ± 0,01°. Best. der K<sub>m</sub>-Konstante für Cellulose in H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> durch Vergleich von Nitro-Hydratcellulose in Aceton u. Hydratcellulose in H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>. K<sub>m</sub> steigt etwas mit abnehmendem Mol.-Gewicht der Cellulose, weil anscheinend die Endgruppen hydratisierte H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>-Lsg. addieren. Verwendet wurde der Wert von K<sub>m</sub> = 12,4 · 10<sup>-4</sup> bei 20°, 14,7 · 10<sup>-4</sup> bei 0° (Mittelwert für die größten Moleküle). K<sub>m</sub> der Cellulose in H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> verhält sich zu K<sub>m</sub> von Celluloseacetat in m-Kresol wie 12,4 : 6,8 = 1,83, was Vf. als Bestätigung der Formel (C<sub>6</sub>H<sub>10</sub>O<sub>5</sub> · 2 H<sub>2</sub>O · H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>)<sub>n</sub> ansieht (1,83-fache Erhöhung des Mol.-Gewichts der reinen Cellulose). Die Mol.-Gewichte hochmolekularer, nativer Cellulosen, z. B. Baumwolle, können in H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> nur sehr unsicher berechnet werden. In SCHWEIZER-Lsg. erhält man für native Cellulosen viel kleinere Mol.-Gewichte als in H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>, während reine Hydratcellulosen in beiden Lösungsm. gut übereinstimmende Werte geben (Möglichkeit der Feststellung, ob eine Celluloseprobe noch native Cellulose enthält). Baumwolle, einige Minuten in HCl gel., wieder ausgefällt u. gewaschen, gab in SCHWEIZERS Reagens 24600, in H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> 37700 als Mol.-Gewicht. Vf. schließt daraus, daß native Cellulose Valenzbindungen enthält, die in alkal. viel schneller als in saurer Lsg. aufgespalten werden. (Ber. dtsh. chem. Ges. 69. 549—52. 4/3. 1936. Lund, Univ., Inst. f. organ. Chemie.) NEUMANN.

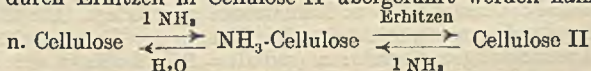
**Alf af Ekenstam**, *Über das Verhalten der Cellulose in Mineralsäurelösungen*. II. *Kinetisches Studium des Abbaus der Cellulose in Säurelösungen*. (I. vgl. vorst. Ref.) Viscosimetr. Verfolgung des Celluloseabbaus in H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> u. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> u. Vorverwendung eines OSTWALD-Viscosimeters. Berechnung der Geschwindigkeitskonst. K nach der im Original abgeleiteten Formel  $K = (1/t) \cdot \ln \frac{1 - (m/M)}{1 - (m/M_1)}$  (t = Zeit, M = mittleres Mol.-Gew. am Versuchsanfang, M<sub>1</sub> = mittleres Mol.-Gew. nach der Zeit t, m = mittleres Mol.-Gew. am Ende des Abbaus). 1. H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>. Hydratcellulose wird anfangs mit konstanter Geschwindigkeit abgebaut, später tritt geringe Verlangsamung ein. Native Cellulosen (Baumwolle) werden kurz nach der Auflösung rasch abgebaut. Allmählich nähert sich die Abbaugeschwindigkeit der der Hydratcellulose. Nach Extraktion von Baumwolle mit H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> von bestimmter Konz. zur Entfernung niedrigmolekularer Cellulosen erhielt Vf. 3-mal größere Anfangswerte von K für native Cellulose. 2. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (65%ig). Anfängliche Abbaugeschwindigkeit ~ 200-mal größer als bei H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>. Bei Hydratcellulose nimmt K dauernd zu (im Gegensatz zu H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>). Native Cellulose verhält sich fast wie Hydratcellulose. — Vf. nimmt für Hydratcellulose nur eine Art



von mit Säuren aufspaltbaren Bindungen an. Die anfänglich größere Zerfallsgeschwindigkeit der nativen Cellulosen (in  $H_3PO_4$  besonders deutlich) wird durch außerdem noch vorhandene nicht glucosid., möglicherweise esterartige Bindungen erklärt, was Carboxylgruppen in der Cellulose voraussetzt. In Übereinstimmung mit dieser Annahme gibt die Elementaranalyse besonders gereinigter Cellulosen zu kleine C- u. H-Werte. — Aus den Anfangswerten von  $K$  für Filtrierpapier bei  $20^\circ$  bzw.  $0^\circ$  wurde die Aktivierungswärme  $q$  für Cellulose in  $H_3PO_4$  zu 27 600 cal/Mol berechnet. Aktionskonst.  $\alpha = 6 \cdot 10^{14}$ . (Ber. dtsh. chem. Ges. 69. 553—59. 4/3. 1936.) NEUM.

**W. T. Astbury, R. D. Preston und A. G. Norman**, *Röntgenographische Untersuchung der Wirkung des Entfernens von Bestandteilen, die nicht Cellulose sind, aus pflanzlichen Fasern*. Entfernung des Xylans aus Fasern von Manilahanf bewirkt keine Veränderung des Röntgenfaserdiagramms. Xylan scheint mit Cellulose eine Art Mischkristalle zu bilden. Entfernung von Lignin u. Hemicellulosen aus einer Reihe gewöhnlicher Cellulosefasern bewirkte klarere u. schärfere Faserdiagramme. Die Verbesserung der Röntgenogramme hängt von sorgfältiger Vorbehandlung ab, die von THOMAS u. HEWITT (C. 1935. II. 2214) gefundene Verminderung der Intensität der Röntgeninterferenzen in gereinigten Fasern kann nicht bestätigt werden. (Nature, London 136. 391—92. 1935. Leeds, Univ. Textile Physics Lab. u. Rothamsted Exp. Stat., Biochem. Sect.) HALLE.

**A. J. Barry, F. C. Peterson und A. J. King**, *Röntgenographische Untersuchungen von Cellulosereaktionen in wasserfreien Systemen. I. Wechselwirkung von Cellulose und flüssigem Ammoniak*. Ramiecellulose wird 1 Stde. bei  $100^\circ$  mit  $1\%$ ig. NaOH behandelt, mit W., verd. Essigsäure, wieder mit W. gewaschen u. 5—6 Stdn. bei  $105^\circ$  getrocknet. So vorbehandelte Fasern, die noch das Röntgenfaserdiagramm der n. Cellulose geben, werden gebündelt in einen federnden Drahtbügel gespannt, nochmals 2 Stdn. getrocknet u. sofort in ein geschlossenes mit Aceton-Kohlensäureschnee gekühltes Gefäß gebracht, in dem trocknes  $NH_3$ -Gas kondensiert wird. Die Fasern bleiben 5—10 Stdn. mit fl.  $NH_3$  bedeckt u. quellen merklich. Nach Verdunsten des  $NH_3$  unter Atmosphärendruck enthalten die Fasern ca. 1 Mol  $NH_3$  auf 1  $C_6H_{10}O_5$ . Sie werden mit Paraffinöl überzogen u. geben (sofort aufgenommen) das neue Faserdiagramm der „Ammoniak-Cellulose“. Die Frage, ob dieses unter permutoider Quellung entstandene Reaktionsprod. eine Verb. ist oder nicht, wird offen gelassen. Im Vergleich zur n. Cellulose ist der Netzebenenabstand 1 0 1 (Interferenz  $A_1$ ) vergrößert,  $10 \bar{1}$  ( $A_2$ ,  $A_2$  ist  $\beta$ -Interferenz), 0 0 2 ( $A_4$ ) verkleinert. Als Dimensionen des gegenüber Cellulose aufgeweiteten Elementarkörpers der Ammoniakcellulose werden angegeben:  $a$  9,83;  $b$  10,30;  $c$  10,05 Å;  $\beta$   $53,5^\circ$ ; als Volumen 801 Å<sup>3</sup> (Cellulose 671 Å<sup>3</sup>). Die Ebenen der Glucoseringe liegen parallel  $10 \bar{1}$ -Ebenen wie bei Hydrazincellulose. Ammoniakcellulose verliert beim Erhitzen (14 Stdn.,  $105^\circ$ )  $NH_3$  vollständig u. erleidet dabei eine Strukturänderung. Die röntgenograph. Aufnahme des Prod. liefert ein neues Faserdiagramm der „Cellulose II“. Im Vergleich zur Ammoniakcellulose sind die Netzebenenabstände  $10 \bar{1}$  u.  $10 \bar{1}$  verkleinert. Als Dimensionen des Elementarkörpers werden angegeben:  $a$  7,87;  $b$  10,31;  $c$  10,13;  $\beta$   $58^\circ$ ; als Volumen 702 Å<sup>3</sup>. Beim stundenlangen Behandeln gereinigter Ramie mit gesätt. wss.  $NH_3$ -Lsg. oder mit  $NH_3$ -Gas bei Atmosphärendruck entsteht keine Ammoniakcellulose, das Faserdiagramm der n. Cellulose bleibt vielmehr unverändert. Beim Auswaschen der Ammoniakcellulose mit verd. Essigsäure, W., verd. oder konz. wss.  $NH_3$  wird (wie bei den Diamincellulosen) n. Cellulose regeneriert. Beim Stehen unter Paraffinöl gibt die Ammoniakcellulose  $NH_3$  ab u. geht langsam (in 48 Stdn. oder länger) in Cellulose II über. Diese ist anscheinend ein stabiles Endprod., sie bleibt bei weiterem Erhitzen (18 Stdn.,  $105^\circ$ ) sowie beim stundenlangen Behandeln mit gesätt. wss.  $NH_3$  oder  $1\%$ ig. Essigsäure (gewöhnliche Temp.) strukturell unverändert u. bildet mit fl.  $NH_3$  wieder Ammoniakcellulose, die erneut durch Auswaschen in n. Cellulose oder durch Erhitzen in Cellulose II übergeführt werden kann:



Die Cellulose II ähnelt der Hydratcellulose strukturell, in der höheren Reaktionsfähigkeit u. in der höheren SCHWALBESCHEN Kupferzahl, läßt sich aber im Gegensatz zu dieser (über Ammoniakcellulose) in n. Cellulose zurückführen. Hydratcellulose gibt wie n. Ramie gleichfalls unter Quellung Ammoniakcellulose, die Präparate liefern aber nach dem Auswaschen ein unscharfes, nicht vermeßbares Röntgenogramm. Tabellen der Netzebenenabstände, Abbildungen der scharfen Faserdiagramme, der

beiden neuen Reaktionsprodd., Skizzen der Elementarkörper u. vergleichende Interferenzschemata siehe im Original. (J. Amer. chem. Soc. 58. 333—37. Febr. 1936. Syracuse, New York.) HALLE.

**John B. Calkin**, *Röntgenographie von Alkalicellulosen*. Die frühere Unters. von BANCROFT u. CALKIN (C. 1935. I. 2623) wird röntgenograph. ergänzt. Beim Mercerisieren von Baumwolle erscheint das Faserdiagramm der Hydratcellulose bei Verwendung von NaOH von 12,8% an u. ist bei 14,4% vollständig ausgebildet, also im Gebiet maximaler W.-Aufnahme. Na-Cellulose I aus nativer Cellulose wird bei Konz. zwischen 13,4 u. 14,1%, aus mercerisierter zwischen 10,8 u. 11,85% gebildet. Die von TROGUS (C. 1933. II. 1869) aus Na-Cellulose I mit 2,65%<sub>ig</sub> NaOH erhaltene Na-Cellulose III konnte weder aus Baumwolle noch aus Ramie hergestellt werden. Mit alkoh. NaOH wird keine Mercerisierung erreicht, sondern native Cellulose zurück-erhalten. Die Aufnahme von NaOH durch aus Lsg. gefällte pulverige Cellulosepräparate zeigt keinen wesentlich anderen Verlauf als bei Behandlung von Fasern. (J. physic. Chem. 40. 27—35. Jan. 1936. Framingham, Mass., Dennison Co.) HALLE.

**Marcel Mathieu und Thérèse Petitpas**, *Röntgenographische Untersuchungen der Absorption von Cyclopentanon durch Trinitrocellulose*. Beim Quellen von Trinitro-ramiefasern in Lsgg. steigender Konz. von Cyclopentanon in Cyclohexan wächst der für den Abstand der Glucoseringebenen in der Nitrocellulose charakterist. Netzböhen-abstand von 7,1 bis auf 11,1 Å bei einer Absorption von 1 Mol Keton auf 1 Glucose u. bleibt dann konstant. Erst bei diesem Ketongeh. der Faser werden die entsprechenden Äquatorinterferenzen scharf. Bei einem Geh. von 1 Mol Keton auf 1 NO<sub>2</sub>-Gruppe verschwindet das Krystallgitter, die Fasern gelatinieren. Ganz analog geht die Quellung in dampfförmigem Aceton u. Cyclopentanon vor sich, nur fehlt hier der bei Quellung in Lsg. dem Faserdiagramm überlagerte Interferenzhalo der Fl. In Cyclopentanon-dampf tritt bemerkenswerterweise die Gelatinierung erst bei höherem Ketongeh. der Faser ein als in Lsg. (C. R. hebdom. Séances Acad. Sci. 202. 46—47. 6/1. 1936.) HALLE.

**E. G. King und Harold Hibbert**, *Studien über Lignin und verwandte Verbindungen*. XX. *Methanol-Lignin und seine Beziehung zum „Primär-Lignin“ von Friedrich und Diwald*. (XIX. vgl. C. 1935. II. 3775.) Vorbehandlung von Fichtenholzmehl mit k. 5%<sub>ig</sub> NaOH verringert die Menge des mit HCl-haltigem, Methanol extrahierbaren Lignins. Aus dem OCH<sub>3</sub>-Geh. ergibt sich, daß durch diese Vorbehandlung anscheinend keine strukturelle Änderung des Lignins eintritt. Eine Änderung tritt aber ein nach der Methode von FRIEDRICH u. DIWALD, die mit 17%<sub>ig</sub> HCl vorbehandeln u. dann h. A. zufügen. Gegenüber der Methode von HIBBERT u. BRAUNS zeigt sich stärkere Verfärbung, geringerer OCH<sub>3</sub>-Geh. u. anderes Verh. des isolierten Lignins gegenüber 8—10% Alkali. Mit k. 5%<sub>ig</sub> Alkali vorbehandeltes harzfreies Fichtenholzmehl liefert ein Methanol-Lignin, das bei Behandlung mit 8—10%<sub>ig</sub> Alkali keine Methoxylgruppen verliert. Dasselbe trifft auch zu für das nach der Methode von FRIEDRICH u. DIWALD bereitete „Primärlignin“. Beide Lignine sind in Natriumbicarbonat unl. Daraus ergibt sich, daß außer dem Methanollignin auch das „native“ Lignin entgegen der Annahme von FRIEDRICH u. DIWALD keine Ester-Methoxylgruppen enthält. Längere Behandlung von „Methanol-Lignin“ mit Alkali in Ggw. von Luft scheint insbesondere bei höherer Temp. eine gewisse strukturelle Änderung, eventuell auch Bldg. von COOH-Gruppen, zu bewirken. Vff. halten daher die Angaben von FRIEDRICH u. DIWALD, daß ihr Prod. unverändertes natives Lignin darstelle u. COOH-Gruppen enthalte, für unrichtig. (Canad. J. Res. 14. Sect. B. 12—19. Jan. 1936.) BREDERECK.

**A. N. J. Heyn**, *Röntgenographische Untersuchungen der molekularen Struktur von Chitin in Zellwänden*. (Vorl. Mitt.) Ergebnisse röntgenograph. Unters. von Sporangienträgern des Pilzes *Phycomyces* in Beziehung zum Wachstumsmechanismus werden summar. an Hand von Zeichnungen dargestellt. Außer Röntgenfaserdiagrammen der zylindr. Zellen wurden Röntgenaufnahmen der Zellwand mit dem Strahlengang senkrecht zur Tangential-, Querschnitts- u. Radialebene angefertigt. Die Chitinkrystallite sind in der Zellwand vollkommen orientiert. Die Kanten des Elementarkörpers stimmen mit den Aufnahmerichtungen überein: *a* (radial) = 9,7; *b* (längs der Faser) = 10,4 oder 10,2; *c* (tangential) = 4,6 Å. Die Acetylglucosaminreste der Chitinmoleküle sind nicht glucosid., sondern durch Aminogruppen verknüpft. Die „Cellulose“-Ketten liegen längs der Faser, aber nicht streng parallel, sondern vermutlich 13,5° zur Achse geneigt, die verknüpfenden „Protein“-Seitenketten liegen senkrecht dazu (längs *a*) in den Radialebenen, welche die Glucoseringe enthalten. Das spir. Wachstum der Sporangienträger wird durch plast. Gleiten parallel *b* u. *a* erklärt. Erste Stufe der

Oberflächenvergrößerung der Zellwand ist eine plast. Dehnung. (Kon. Akad. Wetensch. Amsterdam, Proc. 39. 132—35. Jan. 1936.) HALLE.

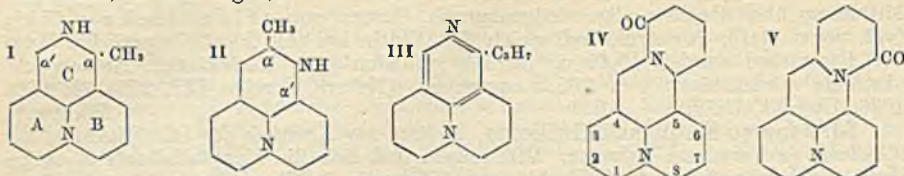
**A. N. J. Heyn**, *Molekulare Struktur von Chitin in Pflanzenzellwänden*. Kurze Mitteilung über die erstmalige röntgenograph. Unters. von pflanzlichem Chitin (vgl. vorst. Ref.), das strukturell gleich tier. Chitin ist. Als Identitätsperioden längs der Faserachse werden 10,40 u. 10,15 Å gefunden. Als charakterist. Netzebenenabstände werden hier 9,6 u. 4,65 Å angegeben. (Nature, London 137. 277—78. 15/2. 1936. Utrecht, Univ.) HALLE.

**Al. Jonesco-Matiu und E. Ilesco**, *Beitrag zur Kenntnis der Identifizierung der Alkaloide in Form von Pikraten*. Vff. zeigen, daß sich die Hauptalkaloide u. einige ihnen nahestehende synthet. Verb. ganz allgemein in Form ihrer Pikrate mikrochem. identifizieren lassen. Die Verss. wurden vergleichsweise ausgeführt erstens mit der üblichen gesätt. wss. Pikrinsäurelg., zweitens mit einem Reagens, hergestellt aus einer k. gesätt. Lsg. von Pikrinsäure in 96-gradigem A. durch Zusatz von 5% Glycerin. Dieses *Pikrinsäure-A.-Glycerin-Reagens* ist der wss. Pikrinsäure weit überlegen. Auch *Pikraminsäure* ist ein gutes Reagens auf Alkaloide; sie ist empfindlicher als wss. Pikrinsäure u. in manchen Fällen sogar empfindlicher als obiges Reagens. Die Technik ist sehr einfach; meist läßt man direkt auf dem mkr. Objektträger krystallisieren. Auch der F. der Pikrate ist ein wertvolles Differenzierungsmittel für die Alkaloide. — Folgende Alkaloide u. Verb. wurden geprüft (in Klammern die FF. der *Pikrate*): *Atropin* (165—166°); *Hyoscyamin* (162—163°); *Nicotin* (208°); *Strychnin* (gegen 200° ziegelrot, kein F.); *Brucin*; *Morphin*; *Kodein*; *Dionin*; *Heroin*; *Papaverin* (154°); *Sparteïn* (199°); *Hydrastinin*; *Cocain* (154—155°); *Ephedrin*; *Novocain* (146 bis 147°); *Stovain* (110—112°); *Antipyrin* (180—182°); *Pyramidon* (168—170°). — Krystallbilder im Original. (J. Pharmac. Chim. [8] 23 (128). 117—41. 1/2. 1936. Bukarest, Fac. de Pharm.) LINDENBAUM.

**M. I. Kabatschnik und M. M. Katzelsson**, *Amidierung mittels Natrium- und Kaliumamid in der Reihe der Alkaloide*. II. Über  $\alpha$ - und  $\alpha'$ -Aminoanabasine. Teilweise ident. mit C. 1935. I. 3794 u. C. 1935. II. 698. Nachzutragen ist:  $\alpha'$ -Chlor-N-methylanabasin, C<sub>11</sub>H<sub>15</sub>N<sub>2</sub>Cl, F. 46—47°, Kp.<sub>16</sub> 160—162°. Aus  $\alpha'$ -Chloranabasin mittels HCHO + HCOOH. — *Formyl- $\alpha'$ -aminoanabasin*, C<sub>11</sub>H<sub>15</sub>N<sub>2</sub>O, Kp.<sub>6</sub> 254—257°. Aus  $\alpha'$ -Aminoanabasin u. HCOOH. *Pikrat*, C<sub>11</sub>H<sub>15</sub>N<sub>2</sub>O · C<sub>6</sub>H<sub>2</sub>(NO<sub>2</sub>)<sub>3</sub>OH, F. 195—195,5°. — Die Acetylierung des  $\alpha'$ -Aminoanabasins lieferte ein Gemisch mehrerer Acetylderiv., während bei der Benzoylierung eines der isomeren *Dibenzoyl- $\alpha'$ -aminoanabasine*, C<sub>24</sub>H<sub>23</sub>N<sub>3</sub>O<sub>2</sub>, F. 158—158,5°, isoliert wurde. (Chem. J. Ser. A. J. allg. Chem. [russ.: Chimitscheski Shurnal. Sser. A. Shurnal obschtschei Chimii] 5 (67). 1289—96. 1935.) BERSIN.

**Kyosuke Tsuda**, *Über die Konstitution des Matrins*. XVIII. (XVII. vgl. C. 1935. II. 3658.) Nach den in der letzten Mitt. vorgeschlagenen Formeln wäre das *Acetyl- $\alpha$ -matrinidin* ein  $\delta$ -Acetaminoketon. Vf. konnte die Ketonnatur der Verb. durch Darst. eines *Semicarbazons* beweisen. — Vf. bezeichnet die früher (C. 1929. I. 758) als *Descarboxylmethylmatrinan* beschriebene Verb. C<sub>15</sub>H<sub>26</sub>N<sub>2</sub> jetzt als *Descarboxylmethylmatrinen*, ihr mit HJ u. P erhaltenes Red.-Prod. C<sub>14</sub>H<sub>26</sub>N<sub>2</sub> als *Descarboxylmatrinan* u. dessen Dehydrierungsprod. C<sub>14</sub>H<sub>20</sub>N<sub>2</sub>, welches auch durch Dehydrierung des Matrins selbst erhalten worden ist (XVI. u. XVII. Mitt.), als *Dehydrodescarboxylmatrinan*. Für letzteres hat Vf. Formel III durch eine partielle Synthese ermittelt: Umsetzung des Dehydro- $\alpha$ -matrinidins (Formel X in der letzten Mitt.) nach ZIEGLER u. ZEISER (C. 1931. I. 1616) mit Lithiumbutyl (Umwandlung des CH<sub>3</sub> in CH<sub>2</sub>Li) u. darauf mit C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>Br. Die so erhaltene Base war ident. mit Dehydrodescarboxylmatrinan. — Alle Rkk. des *Dihydro- $\alpha$ -matrinidins* lassen sich mit den Formeln I u. II gleich gut erklären. Phylogenet. Gründe würden für I sprechen, weil bei allen bekannten Leguminosenalkaloiden das 2. N-Atom durch 2 C-Atome mit dem Norlupinanskelet verbunden ist. Dann müßte man Dehydro- $\alpha$ -matrinidin mit NH<sub>2</sub>Na in das  $\alpha'$ -Aminoderiv. u. III mit Lithiumbutyl in das  $\alpha'$ -Butylderiv. überführen können. Die betreffenden Verss. fielen jedoch negativ aus. — Weil das Natronkalkdest.-Prod. des K-Matrinats hauptsächlich aus C<sub>12</sub>-Basen bestand, u. weil durch Oxydation des Matrinmethylhydroxyds keine Glutarsäure erhalten worden war, hatte man für den Lactimring des Matrins die  $\beta$ -Methylpyrrolidonstruktur an Stelle der  $\alpha$ -Piperidonstruktur angenommen (letzte Mitt.). Um die Frage zu entscheiden, hat Vf. den Lactimring aufgespalten u. das *Methylmatrinsäuremethylstermethylhydroxyd* mit KMnO<sub>4</sub> oxydiert. Es konnten reichlich *Glutar-* u. *Bernsteinsäure*, aber keine Brenzweinsäure isoliert werden. Damit scheidet der  $\beta$ -Methylpyrrolidonring zugunsten des  $\alpha$ -Piperidonrings aus. Für Matrin

ergibt sich also Formel IV oder V. Merkwürdig bleibt aber, daß Ring C mit dem Norlupinan in Stellung 4,5 kondensiert sein soll, anstatt, wie bei den anderen Leguminosencalkaloiden, in Stellung 2,4.



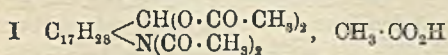
**Versuche.** *Acetyl- $\alpha$ -matrinidinsemicarbazon*,  $C_{15}H_{27}O_2N_5$ , aus A. Nadeln, Zers. 203°. — *Dehydrodescarboxylmatrinan* (III). Dehydro- $\alpha$ -matrinidin mit benzol. 0,6-n.  $C_4H_9Li$ -Lsg. (Darst. nach ZIEGLER u. COLONIUS, C. 1930. I. 3044) unter Kühlung vermischt (rotbraune Lsg.), nach einigen Stdn.  $C_2H_5Br$  zugesetzt (heftige Rk.) usw., unter 4 mm dest. *Hydrojodid*,  $C_{14}H_{21}N_9J$ , F. 193—194,5°. *Hydrochlorid*, F. 208 bis 209°. *Pikrat*, F. 142°. —  *$\alpha$ -Propyl- $\alpha$ -butylpyridin*. Conyryn mit benzol. 0,5-n.  $C_4H_9Li$ -Lsg. im Rohr 3 Stdn. auf 100° erhitzt, mit W. zers. usw., wiederholt fraktioniert. Kp. 228—230°. *Chloroplatinat*,  $(C_{12}H_{20}N)_2PtCl_6$ . (Ber. dtsh. chem. Ges. 69. 429—34. 5/2. 1936. Tokyo, Univ.)

LINDENBAUM.

**E. Bureš und Fr. Plzák jun.**, *Beitrag zur Konstitution des Alkaloids Nymphaein*. Zus Isolierung von Nymphaein wurden die getrockneten Wurzeln (1 kg) von *Nymphaea alba* mit 10 l 1,5%ig. HCl 7—8 Tage in der Kälte extrahiert. Das Filtrat wurde mit  $Ba(OH)_2$  behandelt, bis der Nd. als dunkelbraune M. sich abgeschieden hat (vgl. BUREŠ u. HOFFMANN, C. 1934. II. 2834). Der ausgewaschene Nd. (500—600 g aus 1 kg) wurde mit PAE. extrahiert, der PAE.-Extrakt nach Eindampfen auf  $\frac{1}{3}$  mit 5%ig.  $H_2SO_4$  ausgeschüttelt. Die mit Kohle entfärbte Nymphaeinsulfatlg. wurde mit  $NH_3$  zerlegt. Ausbeute an *Nymphaein* 0,5—0,6 g aus 1 kg; amorphes Pulver, F. 76—77° (Braunfärbung); l. in Säuren, unl. in W. Krystallisationsvers. verliefen ohne Ergebnis. Es gelang aber, das kristallin. *Hydrochlorid*, farblose Nadelchen, ll. in W., Zers. bei 230°, darzustellen. Die aus dem Hydrochlorid ausgeschiedene reine Base hatte den F. 71—72°. *Sulfat*, Nadelchen. Die Base hat die Zus.  $C_{14}H_{23}O_2N$ . Das Alkaloid hat den Charakter einer sekundären Base u. enthält einen Pyrrolkern u. 1 OH, so daß es als  $C_{16}H_{17}O \cdot C_4H_9 \cdot NH/OH$  formuliert werden kann. Das Alkaloid ist physiol. akt.; es wirkt tox. auf das Nervensystem. Letale Dosis 0,05 g/kg Froschgewicht, Merkmale der Paralyse der sensitiven u. motor. Nerven. (Časopis českoslov. Lékárnictva 15. 223—26. 242—47. 1935. Prag, Karls-Univ.)

SCHÖNFELD.

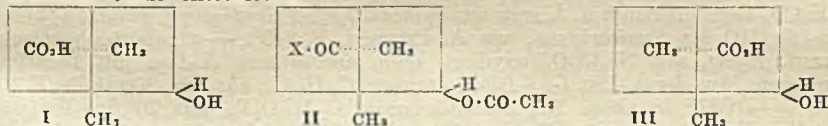
**Giuseppe Oddo und Gaetano Caronna**, *Untersuchungen über die Konstitution des Solanidins aus Solanum sodomaeum*. *Solanidin s*,  $C_{18}H_{29}(OH):NH$ , in wenig A. (+ etwas Essigsäure) wird mit Na-Nitrit behandelt, wobei sich ein farbloser kristalliner Nd., *Azolanidin*,  $C_{18}H_{28}ON_2$ , bildet. F. 260° (Zers.). Aus der gelben Mutterlauge fiel bei Zusatz von W. ein gelbes Prod. aus, das nach dem Reinigen mit w. A. ein gelbes kristallines Pulver gab, F. 120°, das sich als ein *Chinhydron* aus 1 Mol. *Solanidin s* u. einem *Chinon* der Formel  $C_{18}H_{29}O_2N$ ,  $C_{18}H_{31}ON$  erwies, das beim Erhitzen mit A. (+ konz. HCl) *Solanidinhydrochlorid* lieferte. Die mit Alkali in Freiheit gesetzte Base zeigte alle Eigg. des *Solanidins s*; die Mutterlauge geben beim Einengen auf Zusatz von W. einen gelben Nd., der das *Chinon*  $C_{16}H_{29}N(CO)_2$  sein müßte. — *Tetraacetylsolanidin*, I, aus *Solanidin s* mit *Acetanhydrid*, Eg. u. konz.  $H_2SO_4$ .



Nach 24 Stdn. wird unter Kühlung Ammoniak zugesetzt, u. aus der noch sauren Lsg. scheidet sich die Verb. ab. Gelbes Pulver, F. 253°. — Bei der Red. von *Azolanidin* mit Zink u. Essigsäure wird unverändertes *Solanidin* zurückerhalten. Bei der Einw. von HCl auf *Azolanidin* entsteht *Chlorsolanidin*,  $C_{18}H_{29}Cl$ , ein ungesätt. KW-stoff, der Bromlsg. in Chlf. entfärbt. Die Chlorabspaltung zwecks Einw. von Selen auf das Prod. zur Konst.-Best. gelang nicht. Beim Einengen des Lösungsm. liefert der Rückstand, in Bzl. gel. u. mit PAE. wieder ausgefällt ein dunkelgelbes Pulver, F. 152°. — Die Einw. von Oxydationsmitteln war erfolgreicher. Sowohl Chromsäure in essigsaurer Lsg., wie  $KMnO_4$  in Aceton bewirken glatt Oxydation. Durch die Kalischmelze wird eine *Monocarbonsäure* u. ein in Alkali unl. Prod. erhalten, das im Aussehen an *Anthrachinon* erinnert, F. 145°. Da sich *Solanidin t* vom *Solanidin s* nur um  $C_2H_4$

unterscheidet, meinen Vff., daß es vielleicht *N*-Benzylsolanidin *s* sei, u. daß Solanidin *s* die Muttersubstanz der anderen Solanidine sein könnte. Bisher ist es aber nicht gelungen, Benzyl durch trockne Dest. des Solanidins *t* zu entfernen oder Benzyl in Solanidin *s* einzuführen. (Ber. dtsch. chem. Ges. 69. 283—87. 5/2. 1936. Palermo, Univ.) FIEDLER.

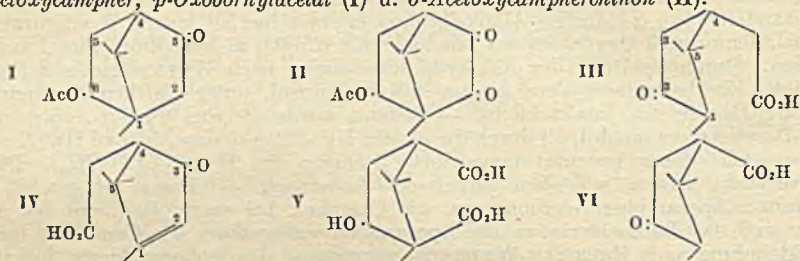
Yasuhiko Asahina, Morizo Ishidate und Tuneiti Sano, *Zur Borneol-Isoborneol-Frage*. (Vgl. C. 1935. I. 3142.) LIPP (C. 1935. II. 1028) ist der Ansicht, daß die Schlußfolgerung der Vff. (l. c.) bzgl. der Konfiguration des Borneols u. Isoborneols verfrüht war, u. daß es überhaupt fraglich erscheint, ob eine solche Entscheidung auf rein chem. Wege getroffen werden kann. Vff. haben nun folgende Vers. durchgeführt: Zunächst wurde die sog. *d*-*trans*- $\pi$ -Apobornylacetat-7-carbonsäure (I) (vgl. C. 1935. I. 2187) acetyliert, in das Säurechlorid II (X = Cl) u. weiter nach ROSENMUND in den Aldehyd III (X = H) umgewandelt. Die 2-ständige Alkoholgruppe erleidet hierbei keinen Konfigurationswechsel, denn durch Oxydation des Aldehyds mit KMnO<sub>4</sub> u. Verseifung wird I zurückgehalten. Durch Spaltung des Aldehydsemicarbazons nach WOLFF wurde *d*-Borneol gebildet. Ein besonderer Vers. zeigte, daß Isoborneol, unter gleichen Bedingungen mit C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>ONa erhitzt, intakt bleibt. — Sodann wurde die sog. *trans*- $\pi$ -Apoisobornylacetat-7-carbonsäure (auch l. c.) durch die gleiche Rk.-Folge in den Aldehyd III<sub>a</sub> (X = H) umgewandelt (das a bedeutet umgekehrte Stellung von H u. O·CO·CH<sub>3</sub>). Dessen Semicarbazon lieferte, wie oben gespalten, *l*-Isoborneol. — Damit ist gezeigt, daß die *trans*- $\pi$ -Apocampher-7-carbonsäure, wie Campher, bei energ. Red. mit Na u. A. vorwiegend das Borneolderiv. u. die Apocamphencarbonsäure, wie Camphen, bei der Hydratisierung nach BERTRAM-WALBAUM vorwiegend das Isoborneolderiv. liefert. — Bei den *cis*-Säuren (III) ist die stereochem. Beziehung sehr deutlich, weil sich die *exo*-Form leicht lactonisiert, während die *endo*-Form dazu unfähig ist. Vff. haben die *endo*-Form den oben angegebenen Rkk. unterworfen u. tatsächlich *d*-Borneol erhalten. Danach ist es nicht mehr zweifelhaft, daß sich das SEMMLER-BARTELSche Lacton, ein Deriv. der *exo*-Form, vom Isoborneol ableitet. Damit ist wohl die Frage rein chem. im früheren Sinne entschieden.



Versuche. *d*-*trans*- $\pi$ -Apobornylacetat-7-carbonsäurechlorid (II, X = Cl), C<sub>12</sub>H<sub>17</sub>O<sub>3</sub>Cl. I mit 1 Mol. CH<sub>3</sub>·COCl in Pyridin in das l. c. beschriebene Acetat (F. 106 bis 107°) umgewandelt, dieses 1/2 Stde. mit SOCl<sub>2</sub> erwärmt u. fraktioniert. Öl, Kp.<sub>6</sub> 124°. — *d*-*trans*- $\pi$ -Apobornylacetat-7-aldehyd (II, X = H). Voriges + Pd-Kohle in Xylol gekocht, H bis zur beendeten HCl-Entw. durchgeleitet, Xylol abdest. Öl. Semicarbazon, C<sub>13</sub>H<sub>21</sub>O<sub>3</sub>N<sub>3</sub>, aus A. Prismen, F. 195°. — *d*-Borneol. 1,5 g Semicarbazon mit Lsg. von 3 g Na in 23 ccm absol. A. im Rohr 13 Stdn. auf 150—155° erhitzt, mit Essigsäure neutralisiert u. mit Dampf dest. Krystalle, F. 204°, [ $\alpha$ ]<sub>D</sub><sup>21</sup> = +34,0° in A. Dinitrobenzoat, aus Lg. Blättchen, F. 154°. — *trans*- $\pi$ -Apoisobornylacetat-7-carbonsäurechlorid (II<sub>a</sub>, X = Cl), Öl, Kp.<sub>6</sub> 120°. — *trans*- $\pi$ -Apoisobornylacetat-7-aldehyd (II<sub>a</sub>, X = H), Öl. Semicarbazon, C<sub>13</sub>H<sub>21</sub>O<sub>3</sub>N<sub>3</sub>, aus 20%/ig. A. winzige Krystalle, F. 197°. — *l*-Isoborneol. Rohprod. mit Phenylisocyanat umgesetzt, gebildetes Phenylcarbamat (F. 138°) mit sd. alkoh. KOH verseift u. mit Dampf dest. Krystalle, F. 213—214°, [ $\alpha$ ]<sub>D</sub><sup>19</sup> = -30,6° in A. Dinitrobenzoat, Tafeln, F. 138°. — 10 g *d*-Ketodihydrotercensäure in 200 ccm sd. A. mit 20 g Na reduziert, mit Dampf dest., mit HCl angesäuert u. ausgeäthert, Auszug mit Soda ausgeschüttelt. Aus der Ä.-Lsg. ca. 1 g *Antipode* des Semmler-Bartelschen Lactons, aus Pac. Krystalle, F. 196°. Aus der Sodalsg. ca. 9 g *d*-*cis*- $\pi$ -Apoborneol-7-carbonsäure (III), F. 278°. — *d*-*cis*- $\pi$ -Apobornylacetat-7-carbonsäure, C<sub>12</sub>H<sub>18</sub>O<sub>4</sub>. Wie oben. Dickes Öl, Kp.<sub>5</sub> 155—158°. — Chlorid, C<sub>12</sub>H<sub>17</sub>O<sub>3</sub>Cl, Öl, Kp.<sub>6</sub> 124°. — *d*-*cis*- $\pi$ -Apobornylacetat-7-aldehydsemicarbazon, C<sub>13</sub>H<sub>21</sub>O<sub>3</sub>N<sub>3</sub>, aus A. Prismen, F. 224°. Daraus wie oben *d*-Borneol. (Ber. dtsch. chem. Ges. 69. 343—48. 5/2. 1936.) LINDENBAUM.

Yasuhiko Asahina, Morizo Ishidate und Tyotaro Tukamoto, *Über die Oxydation von Bornylacetat*. Veranlaßt durch die Entdeckung des 6-Oxocamphers in den Oxydationsprod. des Camphers durch MIYAKE (C. 1936. I. 2563 u. früher), haben Vff. die Oxydation des *l*-Bornylacetats mit CrO<sub>3</sub> untersucht. Es wurden 2 neutrale Fraktionen (niedere A, höhere B) erhalten. Aus Fraktion A wurde mit h. K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>-Lsg. eine Spur der Säure III (MIYAKE, l. c.) isoliert, welche zweifellos durch Hydrolyse von 6-Oxocampher entstanden ist. Der neutrale Hauptteil war ein Oxoborneolgemisch,

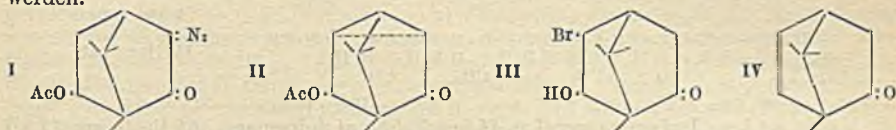
in welchem das bekannte *p*-Oxoborneol (*6-Oxy-3-oxocamphan*) vorherrschte. Denn die weitere Oxydation dieses Gemisches ergab *3,6-Dioxocamphan*, Säure III (wohl aus *6-Oxycampher*) u. die bekannte *Oxocampholensäure* (IV) (vgl. C. 1934. I. 2747), welche wahrscheinlich aus dem *p*-Oxoborneol entstanden ist. Auffallend ist, daß die aus stark opt.-akt. Materialien dargestellte IV stets opt.-inakt. ist, wahrscheinlich wegen der Beweglichkeit des 4-ständigen H-Atoms. — Aus Fraktion B wurde durch Oxydation mit alkal. H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> eine Säure C<sub>10</sub>H<sub>16</sub>O<sub>5</sub> erhalten, für welche durch Darst. aus I über II die Konst. V ermittelt wurde. V wurde zur Ketonsäure VI oxidiert. Ausgehend vom *d*-Bornylacetat, konnte der opt. Antipode der VI dargestellt werden. — Hiermit sind in Oxydationsprod. des *l*-Bornylacetats nachgewiesen: *6-Oxocampher*, *6-Acetoxycampher*, *p*-Oxobornylacetat (I) u. *6-Acetoxycampherchinon* (II).



Versuche. 50 g *l*-Bornylacetat in 200 ccm Eg. u. 100 ccm Acetanhydrid bei ca. 60° abwechselnd mit 60 g CrO<sub>3</sub> u. 100 ccm Acetanhydrid versetzt (Temp. ca. 80°), nach 1 Stde. Eg. im Vakuum entfernt, mit W. verd., ausgeäthert, Auszug mit Soda gewaschen u. unter 15 mm in die Fraktionen 100—115° (Bornylacetat), 116—160° (A) u. über 160° (B) zerlegt. Fraktion A mit 10%ig. K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>-Lsg. erhitzt u. ausgeäthert; aus der Ä.-Lsg. nach kurzer Dampfdest. das Oxoborneolgemisch (F. 206—209°); aus der K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>-Lsg. mit Säure u. Ä. sehr wenig inakt. *1,5,5-Trimethylcyclopentan-2-essigsäure*-(4) (III) als *Semicarbazon*, aus A. Prismen, F. 240°. — Oxoborneolgemisch in h. verd. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> mit Na<sub>2</sub>Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub> oxydiert, dann ausgeäthert, Ä.-Lsg. mit Dicarbonat ausgezogen. Aus der Ä.-Lsg. *l-3,6-Dioxocamphan*, C<sub>10</sub>H<sub>14</sub>O<sub>2</sub>, aus Bzn. Krystalle, F. 212°, [α]<sub>D</sub><sup>18</sup> = -105,5° in absol. A.; *Disemicarbazon*, C<sub>12</sub>H<sub>20</sub>O<sub>2</sub>N<sub>2</sub>, aus 70%ig. Essigsäure krystallin, F. 295°. Aus der Dicarbonatlsg. abgeschiedene Rohsäure mittels der *Semicarbazone* zerlegt; das in A. schwerer l., F. 240°, war das der III; das leichter l. wurde mit h. 20%ig. HCl gespalten u. lieferte inakt. *Oxocampholensäure* (IV), C<sub>10</sub>H<sub>14</sub>O<sub>3</sub>, Blättchen, F. 130°; *Semicarbazon*, C<sub>11</sub>H<sub>17</sub>O<sub>3</sub>N<sub>3</sub>, aus A. Krystalle, F. 218°. — *6-Brom-2,5-dioxocamphan* (l. c.) zeigte [α]<sub>D</sub><sup>22</sup> = +148,2° in absol. A. u. lieferte mit w. KOH IV. — *2-Brom-3,6-dioxocamphan*. Aus *3,6-Dioxocamphan* u. Br in Chlf. F. 145°, [α]<sub>D</sub><sup>20</sup> = -152,7° in absol. A. Lieferte mit w. KOH IV. — *l-p-Oxoborneol*, F. 245°, erhalten durch Verseifen des Acetylderiv. (vgl. unten), lieferte, in h. verd. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> mit Na<sub>2</sub>Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub> oxydiert, *l-3,6-Dioxocamphan* u. IV. *3,6-Dioxocamphan* wird unter diesen Bedingungen nicht weiter oxydiert. — *1,5,5-Trimethylcyclopentan-3-essigsäure*-(4), C<sub>10</sub>H<sub>16</sub>O<sub>3</sub>. Durch Hydrieren der IV in Eg. mit Pd-Kohle. Aus Lg.-Bzl. (4:1) Nadeln, F. 90°, inakt. *Semicarbazon*, C<sub>11</sub>H<sub>19</sub>O<sub>3</sub>N<sub>3</sub>, aus A. Nadeln, F. 229°. — Rötliche Fraktion B in A. mit NaOH alkalisiert, mit H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> bis zur Entfärbung versetzt, nach Zusatz von mehr NaOH 1 Stde. auf W.-Bad erhitzt, A. abdest. u. ausgeäthert. Aus der Ä.-Lsg. *l-p-Oxoborneol*. Aus der alkal. Lsg. V (vgl. unten). — *6-Acetoxy-3-oxocamphan* (*l-p-Oxobornylacetat*) (I), C<sub>12</sub>H<sub>18</sub>O<sub>3</sub>. Aus *l*-Bornylacetat in Eg. mit CrO<sub>3</sub>. Aus 50%ig. A., F. 78°, [α]<sub>D</sub><sup>24</sup> = -87,9° in absol. A. — *6-Acetoxycampherchinon*-(2,3) (II), C<sub>12</sub>H<sub>16</sub>O<sub>4</sub>. 20 g des vorigen mit je 25 g SeO<sub>2</sub> u. Acetanhydrid 8 Stdn. auf 130—140° erhitzt, Filtrat im Vakuum verdampft, in Ä. gel., mit Dicarbonat gewaschen. Aus A. oder Lg. derbe, gelbe Prismen, F. 109°, [α]<sub>D</sub><sup>23</sup> = -191,4° in absol. A. — *d-2-Oxycamphersäure* (V), C<sub>10</sub>H<sub>16</sub>O<sub>5</sub>. Aus II in wenig A. mit NaOH u. 15%ig. H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> wie oben. Aus W. Blättchen, F. 165°, [α]<sub>D</sub><sup>21</sup> = +7,8° in absol. A. Mit CH<sub>2</sub>N<sub>2</sub> der *Dimethylester*, C<sub>12</sub>H<sub>20</sub>O<sub>5</sub>, Kp.<sub>11</sub> 150 bis 151°, Krystalle, F. 46°. — *d-1,5,5-Trimethylcyclopentan-2-carbonsäure*-(4) (VI), C<sub>9</sub>H<sub>14</sub>O<sub>3</sub>. V in verd. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> mit Na<sub>2</sub>Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub> erwärmt, ausgeäthert, Öl in das *Semicarbazon* (F. 215°) übergeführt, dieses zerlegt. Aus W. Prismen, F. 122°, [α]<sub>D</sub><sup>20</sup> = +163,74° in absol. A. *Methylester*, C<sub>10</sub>H<sub>16</sub>O<sub>3</sub>, aus W. Nadeln, F. 41°. — *2-Acetoxycampherchinon*-(5,6), C<sub>12</sub>H<sub>16</sub>O<sub>4</sub>. Analog II aus dem *2-Acetoxy-5-oxocamphan* (*d-p-Oxobornylacetat*) von BREDT u. GOFB (C. 1921. III. 471). F. 109°, [α]<sub>D</sub><sup>23</sup> = +188,5° in absol.

A. — *l*-2-Oxycamphersäure, C<sub>10</sub>H<sub>16</sub>O<sub>5</sub>. Aus vorigem analog V. Blättchen, F. 165°, [α]<sub>D</sub><sup>23</sup> = -8,0° in absol. A. — *l*-1,5,5-Trimethylcyclopentanon-(2)-carbonsäure-(4), C<sub>9</sub>H<sub>14</sub>O<sub>3</sub>. Analog VI über das Semicarbazon (F. 215°). Aus W. Prismen, F. 122°, [α]<sub>D</sub><sup>20</sup> = -166,8° in absol. A. — *d*,*l*-Säure. Durch Umlösen von *d*- u. *l*-Säure aus W. F. 117°, wohl ident. mit der von TOIVONEN (C. 1927. II. 1248) beschriebenen Säure. (Ber. dtsh. chem. Ges. 69. 349—54. 5/2. 1936.) LINDENBAUM.

Yasuhiko Asahina, Morizo Ishidate und Tyotaro Tukamoto, Über ein neues Campherderivat: „Oxobornylen“. In der Absicht, das 6-Acetoxycampherchinon (vorst. Ref.) in 6-Oxycampher überzuführen, haben Vff. 1 Mol. Hydrazin auf dasselbe einwirken lassen u. 2 Monohydrazone erhalten, welche aber mit HgO dasselbe Diazoderiv. I lieferten. Daß das 3-ständige CO angegriffen wird, geht aus den weiteren Umsetzungen hervor. I wird durch Erhitzen mit Cu in II u. dieses durch HBr in III umgewandelt. III lieferte durch Red. mit Zn-Eg. eine ungesätt., flüchtige, stark drehende Verb. C<sub>10</sub>H<sub>14</sub>O, welche sich katalyt. glatt zu *d*-Campher hydrieren ließ. Unter Berücksichtigung der BREDTSCHEEN Regel muß der Verb. Formel IV eines Oxobornylens zugeschrieben werden.



Versuche. 6-Acetoxycampherchinonmonohydrazon-(3), C<sub>12</sub>H<sub>18</sub>O<sub>3</sub>N<sub>2</sub>. In wenig A. mit N<sub>2</sub>H<sub>4</sub>-Hydrat 1 Stde. erwärmt, Krystalle des α-Hydrazons abgesaugt; aus Filtrat mit Ä. noch etwas desselben; aus Bzl. Nadeln, F. 175°. Durch Verdampfen der A.-Ä.-Lsg. u. Hochvakuumdest. das β-Hydrazon, aus Lg. gelbliche Prismen, F. 99°. — 6-Acetoxy-3-diazocampher (I), C<sub>12</sub>H<sub>18</sub>O<sub>3</sub>N<sub>2</sub>. Vorige in Bzl. mit gelbem HgO 3 Stdn. gekocht, Filtrat im Vakuum verdampft. Aus Lg. gelbe Prismen, F. 120°. — 6-Acetoxy-β-pericyclo-camphanon-(2) (II), C<sub>12</sub>H<sub>18</sub>O<sub>3</sub>. Durch Dest. von I mit Cu-Bronze; gegen 120° N-Entw. Kp.<sub>18</sub> 145°, gelbes Öl. — 6-Oxy-β-pericyclo-camphanon-(2), C<sub>10</sub>H<sub>14</sub>O<sub>2</sub>. II mit 5%<sub>ig</sub>. alkoh. KOH 1 Stde. gekocht, mit W. verd., A. entfernt u. ausgeäthert. Aus Lg. Nadeln, F. 234°, zl. in W., beständig gegen k. KMnO<sub>4</sub>. — 5-Brom-6-oxycampher (III), C<sub>10</sub>H<sub>15</sub>O<sub>2</sub>Br. II oder voriges mit gesätt. HBr-Eg. im Rohr bei Raumtemp. 70 Stdn. stehen gelassen, in Eis-W. gegossen. Aus Bzn. Nadeln, F. 123°, etwas l. in w. W. Liefert, mit alkoh.-wss. KOH u. Zn-Staub erwärmt, vorige Verb. zurück. — Oxobornylen (IV), C<sub>10</sub>H<sub>14</sub>O. III in Eg. mit Zn-Staub 2 Stdn. im sd. W.-Bad erhitzt, Filtrat mit Dicarbonat neutralisiert u. ausgeäthert. Aus 30%<sub>ig</sub>. A. farblose, nach Campher riechende, sehr flüchtige Krystalle, F. 148°, [α]<sub>D</sub><sup>20</sup> = -735° in absol. A., meist ll. Entfärbt KMnO<sub>4</sub> u. Br. Semicarbazon, C<sub>11</sub>H<sub>17</sub>ON<sub>3</sub>, Nadeln, F. 234° (Zers.). — *d*-Campher. Durch Hydrieren des IV in Eg. mit Pd-Kohle. Aus verd. A. Krystalle, F. 178°, [α]<sub>D</sub> = +34,5° in absol. A. Semicarbazon, F. 240°. (Ber. dtsh. chem. Ges. 69. 355—57. 5/2. 1936. Tokyo, Univ.) LINDENBAUM.

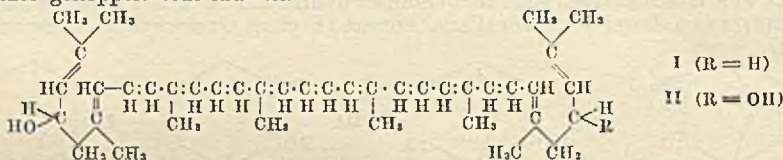
P. Karrer, F. Rühl und F. M. Strong, Notizen über Vorkommen von Carotinoiden in Pflanzen. *Passiflora coerulea*. Das Pigment der Samen ist fast reines Lycopin. — Samen mit A. von Schleimstoffen befreien, dann mit Chlf. auskochen. Chlf.-Rückstand mit PAe. auskochen, Lsg. konz. Lycopin, C<sub>40</sub>H<sub>56</sub>, F. 173°. — *Haiyseris polypodioides*. Aus der getrockneten Braunalge wurden β-Carotin u. Zeaxanthin isoliert; Fucoxanthin konnte nicht rein dargestellt werden, analog den Verss. von HEILBRON u. PHIPERS (C. 1935. II. 2529) an *Fucus vesiculosus*. Vff. halten die Annahme dieser Autoren, daß Zeaxanthin ein postmortales Prod. des Fucoxanthins sei, für unwahrscheinlich. (Helv. chim. Acta 19. 28—29. 1/2. 1936. Zürich, Chem. Inst. d. Univ.) VETTER.

L. Zechmeister und L. von Cholnoky, Lycopanthin und Lycophyll, zwei natürliche Derivate des Lycopins. (Vgl. C. 1935. II. 1557.) Der vor kurzem (l. c.) durch chromatograph. Reinigung von *Solanum-Lycopin* erhaltene violettstichigrote Farbstoff (F. 151°) läßt sich nach neuen Unterss. (mit 15 kg Solanumbeeren) durch wiederholte chromatograph. Adsorption in Lycopanthin, C<sub>40</sub>H<sub>56</sub>O (I), F. 168° (korr.) u. geringe Mengen Lycophyll, C<sub>40</sub>H<sub>56</sub>O<sub>2</sub> (II), F. 179°, trennen. I u. II sind auch in frischen Tomaten, jedoch nicht in Tomatenkonserven (soweit untersucht) vorhanden. I u. II kommt in

\*) Siehe nur S. 3353 ff.

\*\*\*) Siehe nur S. 3357 ff., 3366.

Tomaten, *Tamus communis*-Beeren u. Früchten von *Solanum dulcamara* unverestert vor; beide Farbstoffe besitzen in allen Lösungsmm. das Spektrum des *Lycopins* (opt. Schwerpunkte vgl. Original), ebenso sind die Farbtintensitäten nahezu gleich, so daß in I u. II wahrscheinlich der Chromophor des *Lycopins* (11 konjugierte u. 2 isolierte  $\pi$ ) vorliegt. Der Sauerstoff liegt in beiden Fällen als veresterbare Hydroxylo vor, die wahrscheinlich (analog den Xanthophyllen) die in den Formeln I u. II wiedergegebenen Stellen einnehmen. Die beiden Farbstoffe sind somit rein aliph. gebaute Polyenalkohole, was sich z. B. in der stärkeren Adsorptionfähigkeit, Löslichkeit (schwerere I. in Bzn. als die entsprechenden cycl. Isomeren) u. bei der Entmischungprobe deutlich bemerkbar macht (bei der Verteilung zwischen Bzn. u. 90%ig. Methanol bleibt I in Bzn., während II sich an der Grenzfläche ausscheidet, zum Teil auch ins Methanol geht). Die Existenz von I u. II zeigt, daß die für die Biogenese der Xanthophylle aus dehydrierten Isoprenresten notwendigen Rkk., O<sub>2</sub>-Aufnahme u. Ringschluß, nicht miteinander gekoppelt sein müssen.



**Versuche.** Isolierung von I u. II aus *Solanum dulcamara*. A) Paste aus 17 kg frischen Beeren u. Seesand (in 200-g-Portionen) absaugen, mit A. waschen u. erschöpfend mit Ä. extrahieren. A. auswaschen, Ä.-Rückstand (im Vakuum, N<sub>2</sub>) 2-mal mit Bzl. abdampfen. In 3 l Bzl. aufnehmen, filtrieren u. portionsweise an Ca(OH)<sub>2</sub> chromatograph. adsorbieren (Entw. mit Bzl.). Elution der 3 Farbstoffzonen (*Lycopin*, I u. II) mit Bzl.-Methanol (3:1). Wiederholte Adsorption aus Bzl.-Lsg. u. Krystallisation aus h. Bzl. nach Zusatz von Methanol liefert 820 mg *Lycopin*, 125 mg I u. 9 mg II (= 77, 61 u. 13% der in den Beeren vorhandenen Menge). — B) Analoge Extraktion wie oben, Bzl.-Rückstand in 5 l Bzn. lösen, durch 3-maliges Schütteln mit 90%ig. Methanol entmischen. Die Suspension von II in Methanol überführen in Ä., Ä.-Rückstand in wenig h. Bzl. lösen u. nach Zugabe von 8–10 Vol. Bzn. chromatograph. reinigen. Trennung des I von *Lycopin* aus der von II befreiten Bzn.-Schicht durch chromatograph. Adsorption aus Bzl.-Bzn. (1:5) an Ca(OH)<sub>2</sub> u. CaCO<sub>3</sub>; Aufarbeitung analog oben. — *Lycocoxanthin*, C<sub>40</sub>H<sub>56</sub>O (I). Violettrote Nadeln aus CS<sub>2</sub>-A., rundes Krystallit aus Bzl.-Bzn. (Abbildung vgl. Original), F. 168°, l. in k. CS<sub>2</sub> u. Bzl., wl. in k. Bzn., swl. in k. A. *Lycocoxanthinacetat*, C<sub>42</sub>H<sub>58</sub>O<sub>2</sub>. Violettstichigrote Nadeln, F. 137°, wl. in Bzn., zeigt zwischen Bzn. u. 95%ig. Methanol epiphas. Verh., Spektrum wie I. — *Lycophyll*, C<sub>40</sub>H<sub>56</sub>O<sub>2</sub> (II). Violettrote Nadeln aus Bzl.-Bzn., F. 179° (korr.), l. in CS<sub>2</sub>, wl. in Bzl., swl. in Bzn. *Lycophyllidipalmitat*, C<sub>72</sub>H<sub>116</sub>O<sub>4</sub>. Aus 4 mg II, 5 Tropfen Pyridin u. 1 Tropfen Palmytylchlorid. Violettstichigrote Nadelchen, F. 76°, Spektrum wie II. — Quantitative Best. von I u. II in der Droge. Aufarbeitung von 30 g frischen Beeren nach Vorschrift A. Entw. des Chromatogramms mit Bzl., bis 1 mm breite, farblose Zonen zwischen den Farbzonon auftreten. Eluate in Bzn. überführen; Farbstoffbest. im Mikrocolorimeter nach KUHN u. BROCKMANN durch Vergleich mit Azobenzol. (Ber. dtsch. chem. Ges. 69. 422—29. 5/2. 1936. Pécs, Chem. Inst. d. Univ.) VETTER.

L. Zechmeister und P. Tuzson, *Über einige farblose Begleiter von Pflanzen-carotinoiden*. Das nach v. EULER u. NORDENSON (Hoppe-Seyler's Z. physiol. Chem. 56 [1908]. 223) aus Mohrrüben (*Daucus Carota*) isolierte *Daucosterin* (I) zerfällt nach den Unterss. der Vff. bei der Hydrolyse in 1 Mol *Sitosterin* u. 1 Mol *Traubenzucker*; I ist somit *Sitosterin-d-glucosid*, C<sub>35</sub>H<sub>60</sub>O<sub>6</sub>. — Vff. isolierten aus den gelben Blütenblättern der Sonnenblume (*Helianthus annuus*) 5 farblose, krystallisierte Körper: *Henriakontan*, einen Wachsalkohol, C<sub>24</sub>H<sub>48</sub>OH, ein 1-wertiges Sterin, C<sub>30</sub>H<sub>52</sub>O (kein Sito- oder Stigmasterin), das Glucosid eines anderen Sterins, C<sub>27</sub>H<sub>46</sub>O, u. ein 2-wertiges Sterin, *Helisterin* (II), dem Vff. die neue Formel C<sub>25</sub>H<sub>44</sub>O<sub>2</sub> zuschreiben. II ist ident. mit den von WIRTH (Diss. Erlangen 1891) u. ZECHMEISTER u. v. CHOLNOKY (C. 1932. II. 2667) aus Ringelblumen (*Calendula officinalis*) isolierten Präparaten. — Für die kryoskop. Best. der Mol.-Gew. vorstehender Substanzen eignet sich die Methode von GIRAL (C. 1935. II. 3800) sehr gut.

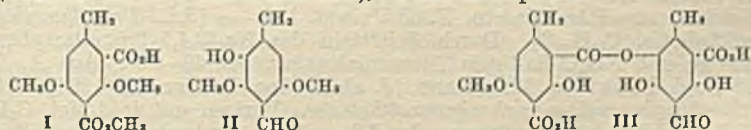
**Versuche.** *Daucosterin*, C<sub>35</sub>H<sub>60</sub>O<sub>6</sub> (I). 100 kg Rüben nach dem Kochen auspressen, gemahlenern Trockenrückstand (2,5 kg) mit 13 l A. h. extrahieren. Nach



1-wöchigem Stehen von Carotin filtrieren, Lsg. 2 Tage lang mit methylalkoh. KOH verseifen. Mit Ä. u. W. entmischen, Ä. von A. befreien; I fällt aus dem Ä. aus, Umkrystallisation aus Pyridin + h. A., Ausbeute 1,06 g. Farblose Nadelchen, F. 305° (Zers.), wl. in den meisten Lösungsmm.,  $[\alpha]_D^{20} = -49,6^{\circ}$  (Pyridin). *Hydrolyse* durch Kochen mit verd. HCl liefert *d-Glucose* (Phenylsazon, F. 208°) u. *Sitosterin*, C<sub>29</sub>H<sub>50</sub>O (F. u. Misch.-F. 138°,  $[\alpha]_D^{20} = -36,3^{\circ}$  [Chlf.]). — *Bestandteile der Sonnenblume*. n) *Helisterin*, C<sub>26</sub>H<sub>44</sub>O<sub>2</sub> (II). 200 g getrocknete gelbe Blütenblätter h. mit A. extrahieren. Die Lsg. scheidet beim Erkalten 1,1 g farblose KW-stoffe + wachsartige Prodd. ab; das Filtrat wird mit methylalkoh. KOH h. verseift. Filtrat in Ä. überführen; aus dem A.-freien Ä. scheidet sich bei 0° ein *Sterolin* ab. Auf Zusatz von Pac. u. 85%ig. Methanol zum eingengten Filtrat geht II in den Alkohol. In Ä. überführen, Ä.-Rückstand aus 99%ig. Methanol krystallisieren. Ausbeute an Rohprod. 1 g (aus 12 kg Blättern ca. 40 g Rohprod.). Reinigung aus verd. A. II, rhomb. Tafeln, Ausbeute 0,65 g, F. 242°,  $[\alpha]_D^{20} = +45,4^{\circ}$  (Chlf.). *Helisterindiacetat*, C<sub>30</sub>H<sub>48</sub>O<sub>4</sub>. Aus 8 g II u. 100 cem Essigsäureanhydrid durch Kochen; Umkrystallisation aus verd. A. Derbe Polyeder, F. 139—140° (korr., aus Aceton krystall.), F. 166—167° (korr., aus A., bei 130° getrocknet),  $[\alpha]_D^{20} = +58,7^{\circ}$  (Chlf.). — b) *Einwertiges Sterin*, C<sub>30</sub>H<sub>52</sub>O. Mutterlaugen aus obigen 40 g Rohprod. mit W. versetzen, Nd. aus 50%ig. A. krystallisieren. Mkr. Nadelchen, Ausbeute 1,4 g, F. 217°,  $[\alpha]_D^{20} = +42,8^{\circ}$  (Chlf.). — c) *Sterolin*, C<sub>33</sub>H<sub>56</sub>O<sub>6</sub>. Sterolinfraktion der II-Darst. aus h. A. umkrystallisieren. Nadeln, F. 303° (korr., Zers.),  $[\alpha]_D^{20} = -50,5^{\circ}$  (Pyridin). *Hydrolyse* mit h. verd. HCl liefert *d-Glucose* (Phenylsazon, F. 208°) u. ein *Aglykon*, C<sub>22</sub>H<sub>46</sub>O, F. 159° (korr.), Misch.-F. mit Sitosterin 135—140° (korr.),  $[\alpha]_D^{20} = -49,9^{\circ}$  (Chlf.). — d) *Hentriakontan*, C<sub>31</sub>H<sub>54</sub>. Platten, F. u. Misch.-F. 70° (korr.), Ausbeute 0,25 g. — *Wachsalkohol*, C<sub>21</sub>H<sub>50</sub>O. Sichelförmige Nadeln, F. 72—73° (korr.), Ausbeute 0,5 g. (Hoppe-Seyler's Z. physiol. Chem. 238. 204—09. 6/2. 1936. Pécs, Chem. Lab. d. Univ.)

VETTER.

Yasuhiko Asahina und Mitio Hiraiwa, *Untersuchungen über Flechtenstoffe*. LXIV. *Über die Konstitution der Thamnolsäure*. (IV.) [LXIII. vgl. C. 1936. I. 2114; (III.) vgl. C. 1932. I. 955.] Es wurde gefunden, daß ein fabrikmäßig dargestelltes *Thamnolsäure*-Präparat aus *Cladonia polydactyla* eine Verb. C<sub>18</sub>H<sub>16</sub>O<sub>6</sub> (*Thamnolsäure*-CO<sub>2</sub>) enthält, welche bei der Darst. im Kleinen nicht beobachtet worden war. Es war demnach anzunehmen, daß die *Thamnolsäure* bei längerem Erhitzen in Aceton CO<sub>2</sub> abspaltet. Dies hat sich als zutreffend erwiesen. Die *Decarboxythamnolsäure* ist der *Thamnolsäure* ähnlich, aber in Aceton bedeutend löslicher. Ihr *Trimethyläthermethyl ester* wird durch sd. H·CO<sub>2</sub>H in einen *Dimethylätherorcindicarbonsäuremonomethyl ester* u. einen *Thamnoldimethyläther* gespalten. Das erste Spaltprod. zerfällt beim Erhitzen auf 200° in CO<sub>2</sub> u. *Dimethyläther-p-orsellinsäuremethyl ester* (F. 85°), besitzt also Formel I. Für das andere Spaltprod. kommt nur Formel II in Frage, da es sich mit FeCl<sub>3</sub> nicht färbt u. von alkal. H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (DAKINSche Rk.) nicht angegriffen wird. Für die *Thamnolsäure* folgt nun Formel III; bei der Decarboxylierung verliert sie das im Thamnolkern (rechts) stehende CO<sub>2</sub>H. Sie gehört also, gleich der *Sekikäsäure* (C. 1935. II. 1561 unten u. früher), zu den m-Depsiden.

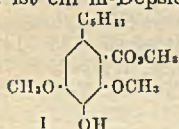


Versuche. *Thamnolsäure* (III), C<sub>19</sub>H<sub>16</sub>O<sub>11</sub>. Rohprod. mit Ä. u. h. Bzl. extrahiert, Rückstand wiederholt aus viel Aceton umkrystallisiert. Prismen, F. 223°, übereinstimmend mit KOLLER u. HAMBURG (C. 1935. II. 1042). — *Decarboxythamnolsäure*, C<sub>17</sub>H<sub>16</sub>O<sub>9</sub>. 1. Aus voriger Mutterlauge. 2. III mit Aceton im Rohr 2 Stdn. auf 120—130° erhitzt, verdampft, in viel Ä. gel., mit Sodalsg. extrahiert usw. Krystalle, F. 215°. In A. mit FeCl<sub>3</sub> rotbraun. Alkal. Lsgg. gelb. *p-Nitrophenylhydrazon*, C<sub>21</sub>H<sub>21</sub>O<sub>10</sub>N<sub>3</sub>, orangefarbt, krystallin, F. 219°. — *Methyl ester*, C<sub>19</sub>H<sub>18</sub>O<sub>9</sub>. In Aceton mit CH<sub>2</sub>N<sub>2</sub> bei 0° bis zur Gelbfärbung; rasch mit Eeg. entfärbt, verdampft, in A. mit Dicarbonat gewaschen. Aus Bzl. Krystalle, F. 163°. In A. mit FeCl<sub>3</sub> violettrot. — *Dimethyläthermethyl ester*, C<sub>22</sub>H<sub>22</sub>O<sub>9</sub>. Säure in Ä. mit Ag<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> u. CH<sub>2</sub>J 5 Stdn. gekocht. Aus CH<sub>2</sub>OH Krystalle, F. 183°. In A. mit FeCl<sub>3</sub> braunrot. — *Trimethyläthermethyl ester*, C<sub>22</sub>H<sub>22</sub>O<sub>9</sub>. Wie vorst. mit Ag<sub>2</sub>O (Überschüsse). Aus verd. Aceton Prismen, F. 154°, unl. in Lauge. Keine Färbung mit FeCl<sub>3</sub>. — Spaltung: Mit 95%ig. H·CO<sub>2</sub>H

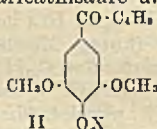
3 Stdn. gekocht, im Vakuum verdampft, in Ä. gel., mit Dicarbonat, Soda u. Lauge ausgezogen. Aus der Dicarbonatlg.: *Dimethylätherorcindicarbonsäuremonomethylester* (I), C<sub>12</sub>H<sub>14</sub>O<sub>6</sub>, aus Bzl. Prismen, F. 124°. Aus der Sodalg.: *Thamnoldimethyläther* (II), C<sub>10</sub>H<sub>12</sub>O<sub>4</sub>, aus Bzl. schwach gelbliche Prismen, F. 104°, l. in Lauge u. Soda (gelb); *Semicarbazon*, C<sub>11</sub>H<sub>16</sub>O<sub>4</sub>N<sub>3</sub>, aus A. Nadeln, F. 216°. (Ber. dtsch. chem. Ges. 69. 330—33. 5/2. 1936.)

LINDENBAUM.

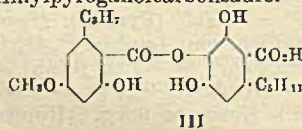
**Yasuhiko Asahina und Tunaharu Kusaka**, *Untersuchungen über Flechtenstoffe*. LXV. *Über ein neues Depsid „Ramalinolsäure“*. (LXIV. vgl. vorst. Ref.) Es ist früher (C. 1933. I. 1785) beobachtet worden, daß sich in der Mutterlauge von der Isolierung der Sekikasäure eine Substanz befindet, welche mit Alkali blutrote Färbung gibt. Vff. haben aus größeren Mengen der Flechte *Ramalina farinacea* Ach. var. *nervulosa* Müll. Arg. neben viel Sekikasäure wenig der obigen Substanz, welche sie *Ramalinolsäure* nennen, isoliert. Sie ist ein Depsid von der Zus. C<sub>23</sub>H<sub>28</sub>O<sub>8</sub> mit 1 OCH<sub>3</sub>. Ihre alkal. Spaltung ergab *Divaricatsäure* u. eine Säure C<sub>15</sub>H<sub>16</sub>O<sub>5</sub>, u. die alkal. Spaltung ihres *Trimethyläthermethylesters* lieferte *Methylätherdivaricatsäure* u. eine phenol. Verb. C<sub>15</sub>H<sub>22</sub>O<sub>5</sub>. Nimmt man an, daß letztere ein höheres Homologes des Methylätheroxydivaricatsäuremethylesters, eines Spaltprod. der permethylierten Sekikasäure (l. c.), ist, so kommt in erster Linie Formel I in Betracht. Die Richtigkeit derselben konnte durch die Synthese erwiesen werden. *Ramalinolsäure* besitzt folglich die Konst. III u. ist ein m-Depsid aus *Divaricatsäure* u. einer n-Amylpyrogallolcarbonsäure.



I



II



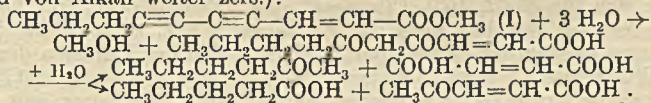
III

**Versuche.** *Ramalinolsäure* (III), C<sub>23</sub>H<sub>28</sub>O<sub>8</sub>. Thalli mit Ä. erschöpft, Auszug eingengt; Abscheidung der Sekikasäure; Filtrat verdampft, teilweise kristallinen Rückstand mit Chlf. angerieben, ungel. Teil wiederholt aus viel Bzl. umgel. Prismen oder Tafeln, F. 163—164°. Lsg. in Dicarbonat farblos, in Soda rosarot, in alkal. KOH intensiv purpurrot. In A. mit FeCl<sub>3</sub> rotviolette, mit Chlorkalk keine Färbung. Mit sd. Lauge u. Chlf. orangegelb, dann rosa. Eine geschm. Probe färbt sich in A. mit Chlorkalk violettrot. — III mit 5%<sup>ig</sup>. methanol. KOH im H-Strom 2 Stdn. auf 40° erwärmt, mit W. verd., mit CO<sub>2</sub> gesätt. u. ausgeäthert. Aus der äth. Lsg. durch Verdampfen u. Versetzen des Öls mit wss. KOH *Divaricatsäure*, C<sub>11</sub>H<sub>14</sub>O<sub>4</sub>, aus Bzl. Nadeln, F. 148°; vgl. C. 1935. II. 1561 oben. Aus der alkal. Lsg. mit Säure u. Ä. *1-n-Amyl-3,4,5-trioxybenzol-2-carbonsäure*, C<sub>12</sub>H<sub>16</sub>O<sub>5</sub>, aus Bzl. Krystalle, F. 163°. In A. mit FeCl<sub>3</sub> schwarzviolett, mit Chlorkalk rotviolett. — *Trimethylätherramalinolsäuremethylester*, C<sub>27</sub>H<sub>36</sub>O<sub>8</sub>. Aus III in Ä. mit CH<sub>3</sub>N<sub>2</sub>-Überschuß (3 Tage). Aus CH<sub>3</sub>OH Prismen, F. 75°. Keine FeCl<sub>3</sub>-Färbung. — Diesen Ester mit 10%<sup>ig</sup>. alkoh. KOH 1 Stde. gekocht, mit W. verd., mit Ä. gewaschen, mit CO<sub>2</sub> gesätt. Nd. war *1-n-Amyl-3,5-dimethoxy-4-oxybenzol-2-carbonsäuremethylester* (I), C<sub>15</sub>H<sub>22</sub>O<sub>5</sub>, aus PAe. Nadeln, F. 72—73°; keine FeCl<sub>3</sub>-Färbung. Aus dem Filtrat mit Säure u. Ä. *Methylätherdivaricatsäure*, aus PAe. Nadeln, F. 63,5°; vgl. l. c. — [*3,4,5-Trimethoxybenzoyl*]-*essigsäureäthylester*, C<sub>14</sub>H<sub>18</sub>O<sub>6</sub>. Durch Schütteln des Na-[*3,4,5-Trimethoxybenzoyl*]-*acetessigesters* mit NH<sub>4</sub>Cl-haltigem Ammoniakwasser bei 40—50°. Aus A. Tafeln, F. 87—88°; vgl. PERKIN u. WEIZMANN (J. chem. Soc. London 89 [1906]. 1649). — [*3,4,5-Trimethoxybenzoyl*]-*propyllessigsäureäthylester*. Vorigen mit je 1 Mol. C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>ONa u. n-C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>J in absol. A. bis zur neutralen Rk. erhitzt, A. verdampft, mit W. verd. u. ausgeäthert. Öl, Kp. 214—216°. Liefert mit Semicarbazidacetat in sd. A. anscheinend [*3,4,5-Trimethoxyphenyl*]-*propylpyrazolon*, C<sub>16</sub>H<sub>20</sub>O<sub>4</sub>N<sub>2</sub>, Nadeln, F. 223—224°. — *3,4,5-Trimethoxyvalerophenon* (II, X = CH<sub>3</sub>). Vorigen Ester mit 10%<sup>ig</sup>. alkoh. KOH 2 Stdn. erhitzt, Filtrat im Vakuum verdampft, angesäuert u. ausgeäthert. Öl, Kp. 190 bis 192°. *Semicarbazon*, C<sub>15</sub>H<sub>23</sub>O<sub>4</sub>N<sub>3</sub>, aus verd. A. Prismen, F. 145—146°. — *3,5-Dimethoxy-4-oxyvalerophenon* (*Valerosyringon*) (II, X = H), C<sub>13</sub>H<sub>18</sub>O<sub>4</sub>. Voriges in 4 Teilen konz. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> gel., 17 Stdn. bei 38° stehen gelassen, auf Eis gegossen. Aus Bzl. + PAe. Nadeln, F. 89—90°. Wird durch K<sub>2</sub>Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub> in h. verd. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> zu *2,6-Dimethoxybenzochinon*, aus Eg. gelbe Nadeln, F. 249°, oxydiert (Konst.-Beweis). — *3,5-Dimethoxy-4-oxy-n-amybenzol*. Durch Red. des vorigen nach CLEMMENSEN. Hellgelbes Öl, Kp. 175°. In A. mit FeCl<sub>3</sub> grünlich. *Benzoylderiv.*, C<sub>20</sub>H<sub>24</sub>O<sub>4</sub>, Tafeln, F. 89°. — *1-n-Amyl-2-aldehydo-3,5-dimethoxy-4-oxybenzol*, C<sub>14</sub>H<sub>20</sub>O<sub>4</sub>. Voriges in HCN gel., im Kältemischung mit HCl gesätt., langsam AlCl<sub>3</sub> eingetragen, bei 40° weiter HCl eingeleitet,

Prod. in eiskalter verd. HCl gel., bei 60° 1/2 Stde. stehen gelassen, Öl in Ä. gel., mit Disulfid ausgeschüttelt, Extrakt mit Soda neutralisiert u. ausgeäthert. Aus Bzn. hellgelbe Prismen, F. 52°. — 1-n-Amyl-3,5-dimethoxy-4-[carbäthoxyoxy]-benzol-2-carbonsäure, C<sub>17</sub>H<sub>24</sub>O<sub>7</sub>. Voriges in Pyridin bei —15°, dann Raumtemp. mit Cl·CO<sub>2</sub>C<sub>2</sub>H<sub>5</sub> umgesetzt, mit verd. HCl angesäuert u. ausgeäthert, A.-Rückstand in Aceton bei 50° mit KMnO<sub>4</sub> oxydiert. Aus Bzl. + PAe. Prismen, F. 110—111°. — *Synthet.* I, C<sub>18</sub>H<sub>22</sub>O<sub>5</sub>. Vorige in Ä. mit CH<sub>2</sub>N<sub>2</sub> bis zur Gelbfärbung versetzt, mit Dicarbonat gewaschen, öligen A.-Rückstand mit 10%<sub>ig</sub> alkoh. KOH kurz erhitzt usw. Aus PAe. Prismen, F. 73—74°. (Ber. dtsh. chem. Ges. 69. 450—55. 5/2. 1936. Tokyo, Univ.) LB.

**Francis H. Curd und Alexander Robertson**, *Flechtensäuren*. VI. Bestandteile von *Ramalina scopulorum*. (V. vgl. C. 1933. II. 392.) Die Annahme von ASAHINA u. Mitarbeitern (C. 1933. II. 1681), daß die von ZOFF (Liebigs Ann. Chem. 352 [1907]. 13) aus *Ramalina scopulorum* isolierte *Scopulorsäure* mit *Stictinsäure* ident. ist, war bisher nur teilweise mit einigen experimentellen Befunden der Vff. vereinbar. Ein nunmehr durchgeführter genauer Vergleich hat jedoch völlige Identität zwischen *Stictinsäure* (aus *Lobaria pulmonaria*) u. *Scopulorsäure* ergeben; der Name *Scopulorsäure* ist als später eingeführt zu streichen. — Isolierung von *Stictinsäure* (stictic acid), C<sub>19</sub>H<sub>14</sub>O<sub>9</sub>, aus *Ramalina scopulorum* durch Extraktion mit Aceton. Nadeln aus wasserfreiem Aceton oder Krystallpulver mit 2 H<sub>2</sub>O aus 80%<sub>ig</sub> Aceton, sintert bei 258°, F. 270° (Zers.). *Diacetat*, C<sub>23</sub>H<sub>18</sub>O<sub>11</sub>, durch Kochen der Säure mit Acetanhydrid. Nadeln aus Eg., F. 235—236°. *Tetraacetat*, C<sub>27</sub>H<sub>14</sub>O<sub>14</sub>, aus der Säure u. Acetanhydrid in Ggw. von H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> bei gewöhnlicher Temp. Blättchen aus verd. Aceton, F. 226—227°. *Stictinsäuredianil*, C<sub>31</sub>H<sub>24</sub>O<sub>7</sub>N<sub>2</sub>, aus *Stictinsäure* u. Anilin in A. auf dem Wasserbad. F. 234°, liefert beim Behandeln mit Aceton u. etwas konz. HCl *Stictinsäure* zurück. — *Stictininsäure* („stictinic acid“), C<sub>19</sub>H<sub>16</sub>O<sub>10</sub>, beim Behandeln von *Stictinsäure* mit 10%<sub>ig</sub> KOH u. Ansäuern mit HCl. Nadeln aus Äthylacetat-PAe., F. 223—224°. Gibt mit alkoh. FeCl<sub>3</sub> eine blaue, mit Chlorkalklg. eine unbeständige gelbe Färbung. Liefert mit Acetanhydrid u. Pyridin *Stictinsäurediacetat*. — *Stictinsäure* liefert in sd. Aceton mit CH<sub>3</sub>J u. Ag<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> eine *Verb.* C<sub>21</sub>H<sub>18</sub>O<sub>9</sub> (Nadeln aus Äthylacetat, F. 174°), mit CH<sub>3</sub>J u. Ag<sub>2</sub>O eine isomere *Verb.*, Nadeln aus Äthylacetat + Ig., F. 242—243°. (J. chem. Soc. London 1935. 1379—81. London, School of Hygiene and Tropical Medicine.) OG.

**W. W. Wiljams [Williams], W. S. Smirnow und W. P. Golmow**, *Über die Natur des krystallinischen Produkts aus dem ätherischen Öl von Lachnophyllum gossypinum* Bge. Das zuerst von ISSAJEW (Trudy Tadshikskogo Botanicheskogo Ssada 1 [1932]. 13) beschriebene äther. Öl (D<sub>17</sub><sup>17</sup> 0,9740, n<sub>D</sub> = 1,5262, α<sub>D</sub> = —0,1°, Saurezahl. 3,96, Esterzahl 157,24) zers. sich beim Erhitzen bis zum Kp. unter Feuererscheinung u. Entw. brauner Dämpfe. 58%<sub>ig</sub> bestehen aus KW-stoffen: β-Pinen u. Camphen. Der hochsd. Teil enthielt ein *Prod.*, Kp<sub>10</sub> 115—122°, D<sub>17</sub><sup>17</sup> 0,9033, n<sub>D</sub><sup>17</sup> = 1,4890, α<sub>D</sub> = —10°, das nicht näher untersucht werden konnte. Durch Kühlen auf —15° konnten etwa 30%<sub>ig</sub> in Gestalt eines krystallin. *Prod.* isoliert werden. Diesem kommt auf Grund näherer Unters. die Konst. eines *Nonen-1-dien-3,3-carbonsäure-1-methylesters* (I), C<sub>11</sub>H<sub>12</sub>O<sub>2</sub>, F. 32,6—32,8°, D<sub>4</sub><sup>35</sup> 0,9832, n<sub>D</sub><sup>35</sup> = 1,5525, Oberflächenspannung γ<sup>35</sup> = 40,14 Din/cm, α<sub>D</sub> = ±0°, zu. Die *Verb.* reagiert unter Knistern mit Br<sub>2</sub> u. entfärbt KMnO<sub>4</sub> in der Kälte momentan. Beim Verseifen mit Alkali findet gleichzeitig W.-Anlagerung an der 3-fachen Bindung u. Zerfall des Diketons einerseits in *Methyl-n-butylketon* + *Maleinsäure*, andererseits in *Valerian-* + *Acetylacrylsäure* statt (die letztere wird von Alkali weiter zers.):



Bei der Oxydation mit HNO<sub>3</sub> bildet I n-Buttersäure + Oxalsäure, die katalyt. Hydrierung liefert *Caprinsäuremethylester* u. bei der Einw. von HJ findet teilweise Verseifung u. Bldg. von CH<sub>3</sub>J statt. Molekularrefraktion u. Parachor stehen in Übereinstimmung mit der vorgeschlagenen Konst.-Formel I. Nach Vorverss. besitzt ein I schon in geringen Dosen eine starke Wirksamkeit auf das sympath. Nervensystem. (Chem. J. Ser. A. J. allg. Chem. [russ.: Chimicheskii Shurnal. Sser. A. Shurnal obschtschei Chimii] 5 (67). 1195—1204. 1935. Landwirtsch. Akademie Timirjasew.) BERSIN.

**Rudolf Pummerer**, Übersichtstafel der organischen Chemie. Mit Sachverz. u. Erl. Ein Repetitorium. Stuttgart: Enke 1936. (IV, 32 S.) 4<sup>e</sup>. M. 3.20.

## E. Biologische Chemie. Physiologie. Medizin.

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

**Otto Blüh**, *Dielektrizitätskonstante und Leitfähigkeit*. Sammelreferat, das den Biologen mit den neuen Erfahrungen u. Vorstellungen auf dem Gebiete der DE. u. der Leitfähigkeit bekannt machen soll. (Protoplasta 23. 410—42. 1935.) SKALIKS.

**Otto Fürth, Josef Breuer und Heinz Herrmann**, *Über die Diffusion lecithinhaltiger Fettsäuresuspensionen und die Komplexbildung aus Fettsäure und Lecithin mit Gallensäuren*. Wss. Lsgg. gallensaurer Alkalisalze werden durch Suspension von Öl-säure (I) darin destabilisiert. Ggw. von Lecithin (II) bewirkt eine gewisse Stabilisierung. I wird in wss. Lsgg. gallensaurer Salze derart maskiert, daß die Extraktion von I durch Ausschütteln mit Fettlösungsm. nach Ansäuern mittels einer Mineralsäure nur sehr unvollkommen gelingt. Unter gewissen Versuchsbedingungen vermag Zusatz von II die Löslichkeit von I in gallensauren Salzen erheblich zu steigern, während geänderte Versuchsbedingungen eine derartige Löslichkeitssteigerung vermissen lassen. Es hängt dies wohl auch mit einer „Umhüllung“ von I zusammen. — Infolge der Schwierigkeit, die maskierten Fettsäuren quantitativ zu isolieren u. in Ggw. von Gallensäuren zu bestimmen, wurde für die Diffusionsverss. *Monojodbehensäure*,  $C_{22}H_{43}JO_2$  (III), benutzt, deren Best. durch Mikrojodanalyse nach LEIPERT (C. 1934. I. 3090) bequemer u. genauer ist. Auch die in W. unl. III ist in Lsgg. gallensaurer Alkalien l., die Löslichkeit kaum ebenfalls durch II wesentlich erhöht werden. Die Annahme, daß die durch II-Zusatz geklärten Suspensionen von III in gallensauren Salzen leichter diffundieren würden als II-freie trübe Suspensionen, hat sich nicht bestätigt. Bei Diffusion solcher Suspensionen in Gelatinegallerten hemmte Ggw. von II den Diffusionsvorgang deutlich. Agar-gallerten gaben je nach Ggw. oder Abwesenheit von 0,9% NaCl Hemmung oder Förderung der Diffusion durch II. Die Diffusion durch Pergamentpapier war dagegen ähnlich wie bei Gelatine. Bei Diffusion solcher Suspensionen durch Glassinterplatten passiert die durch II geklärte III-Suspension die relativ großen Poren der Sinterplatte schneller als die trübe II-freie Suspension. (Biochem. Z. 271. 233—45. 1934. Wien, Univ., Inst. f. medicin. Chemie.) KOBEL.

**Otto Fürth und Heinz Herrmann**, *Über Diffusion cholathaltiger Fettsäurelösungen*. (Vgl. vorst. Ref.) Die Diffusion einer durch gallensaures Na in Lsg. gehaltenen hohen Fettsäure, der *Jodbehensäure* (I), in *Gelatine* hinein, ebenso wie durch eine poröse Membran hindurch in W. hinein wurde mit Hilfe des Mikrojodbestimmungsverf. nach LEIPERT (C. 1934. I. 3090) systemat. studiert. Für das Eindringen der durch *Gallensäure* in unechter Lsg. gehaltenen I in die Gelatinegallerte scheint weder der kolloide Zustand der Gallerte noch der Dispersitätsgrad der diffundierenden I ausschlaggebend zu sein. Vf. nehmen vielmehr an, daß spezif., möglicherweise mit dem elektr. Ladungszustand zusammenhängende Ionenwirkg. hier weit wesentlicher sind u. sich je nach Umständen u. Konz. im Sinne einer Diffusionsbeschleunigung oder -hemmung auswirken können, wie dies beim Zusatz von NaCl oder  $Na_2SO_4$  festgestellt wurde. Beim Eindringen in *Gallensäuren* gel. I in *Gelatine* ergab sich die vom STEFANSchen Gesetz postulierten annähernde Konstanz des Quotienten  $S/\sqrt{t}$ , welche besagt, daß die diffundierte Substanzmenge der Wurzel aus der Zeit proportional ist. Die errechneten Diffusionskoeff. lagen zwischen 0,006 u. 0,010. — Beim Diffundieren durch eine SCHOTTsche Glasfilterplatte in W. hinein nach dem Vorgange von NORTROP u. von ZEULE ergab sich für NaCl, HCl, *Citronensäure* u. *Essigsäure* entsprechend den Angaben dieser Autoren, daß hier nicht das Wurzelgesetz gilt, vielmehr die diffundierten Substanzmengen einfach der Zeit proportional sind. Bei der Diffusion der I trat aber wieder das Wurzelgesetz zutage. Der errechnete Diffusionskoeff. von 0,175 ergab sich als niedriger als derjenige von Zuckerarten wie *Maltose* u. *Raffinose*, jedoch als höher als derjenige des *Dextrins*, u. um ein Vielfaches höher als derjenige der in *Gelatine* eindringenden I. Die I-lösende *Gallensäure* durchwandert die Membran schneller als I selbst u. bewirkt dadurch eine Verzögerung der Abwanderung von I. (Biochem. Z. 279. 326—37. 12/9. 1935. Wien, Univ., Inst. für medicin. Chemie.) KOBEL.

**A. C. Hendrick und E. F. Burton**, *Ein Fall von Knochensarkom mit kolloidalem Arsen behandelt*. (Canad. med. Ass. J. 53. 421—23. 1935.) BOMSKOV.

**W. Kaab**, *Intravenöse Trypsininjektion, Ovarinealyse und Serumweißstoffanalyse*. Die ausgesprochene Trypsinempfindlichkeit carcinomatöser Zellen veranlaßte eine eingehende Prüfung der Verträglichkeit dieses Fermentes, seines Verh. im Serum u. seine

Wrkg. beim Krebs. Die Prüfung wurde am Kaninchen, später an wenigen, hoffnungslosen Fällen Krebskranker durchgeführt. Während Kaninchen sehr große Mengen Trypsin, auch mehrfach intravenös, vertragen, ist der menschliche Organismus um ein Vielfaches empfindlicher. Allerdings wurden dafür nur Carcinomatöse herangezogen u. es ist zu vermuten, daß Gesunde etwas mehr davon vertragen. Die Wrkg. von intravenös injiziertem Trypsin auf Carcinomzellen (in vitro) klingt sehr schnell ab u. ist bestimmt nach 12 Stdn. erloschen. Aber selbst dieser kurz dauernde Effekt bleibt aus, wenn die Tiere vorher mit kleinen Mengen Trypsin vorbehandelt waren (Trypsinimmunität). In diesem Falle vermag das Blut selbst sehr große Dosen Trypsin sofort unwirksam zu machen. Einfache oder wiederholte Gaben Trypsin üben beim Kaninchen keinen Einfluß auf das vorher in die Hoden infizierte BROWNE-PEARCESCHE Kaninchencarcinom aus. Daher dürfte eine Trypsintherapie bei Carcinomatösen wenig Aussicht auf Erfolg bieten, abgesehen von der gesteigerten Empfindlichkeit des Menschen. In Analogie mit klinischen Unterss. sind auch beim carcinomatösen Kaninchen die Eiweißfraktionen in ihrem Verhältnis gestört, derart, daß der Quotient Albumin-Globulin beim gesunden Tier 1,11, beim kranken dagegen 0,74 beträgt. Das Verhältnis wird durch Trypsingaben verändert. Jedoch reagiert nur das gesunde Tier, während das carcinomatöse nicht anspricht. Analoge Befunde wurden auch beim Menschen gemacht. (Z. ges. exp. Med. 97. 588—609. 15/1. 1936. Wien, Univ., I. Med. Klinik.) OESTERLIN.

## E., Enzymologie. Gärung.

**R. Ammon**, *Neuere Forschungen über die Fermente*. Übersichtsreferat. (Dtsch. med. Wschr. 62. 472—73. 20/3. 1936. Berlin.) FRANK.

**H. Kalckar**, *Hemmende Wirkung von Phlorrhizin auf eine enzymatische Dismutation*. Nach LUNDGAARD (C. 1933. II. 2849) wird die Phosphorylierung u. Dephosphorylierung durch Phlorrhizin gehemmt, während Diastase (BARTI, C. 1934. II. 451) unbeeinflusst bleibt. Vf. zeigt, daß in gleicher Weise die dismutative Umwandlung von Triosephosphorsäure in Phosphorylglycerinsäure + Glycerophosphorsäure durch Phlorrhizin verhindert oder deutlich (zu 70%) gehemmt wird. (Nature, London 136. 872—73. 30/11. 1935. Kopenhagen, Inst. of Med. Physiology.) HESSE.

**Gerhard Schmidt**, *Ein chemischer Unterschied zwischen proteingebundener und freier Nucleinsäure*. Thyminucleinsäure u. Thyminucleinhiston zeigen gegenüber Phosphatase ein verschiedenes Verh. Erster wird durch Phosphatase innerhalb 24 Stdn. quantitativ dephosphoryliert, während dies bei letzterem nur zu 20% der Fall ist. Nach Digestion mit Pankreasextrakt verschwindet der Widerstand des Nucleoproteins gegen Phosphatase. Die Phosphorsäure wird aus so vorbehandeltem Nucleohiston genau so leicht durch Phosphatase abgespalten, wie aus freier Nucleinsäure. Dies spricht dafür, daß der Unterschied zwischen den beiden Stoffen auf der Art der Bindung der Nucleinsäurekomponente an das Protein beruht. Vf. beobachtete ein ähnliches Verh. gegen Phosphatase auch bei Milznucleoprotein. (Science, New York [N. S.] 83. 15. 3/1. 1936. Kingston, Ont., Queens Univ.) JOS. SCHMIDT.

**Charles S. Hanes**, *Die Wirkung der beiden Gerstenamylasen*. Eine eingehende Prüfung der Wrkg. von  $\alpha$ - u.  $\beta$ -Gerstenmalzamylyase (vgl. VAN KLINCKENBERG, C. 1932. II. 3567) auf Stärkelsgg. verschiedenen Ursprungs bei 35,0° u. optimalem pH (5,4 bzw. 4,8) ergab, daß, entgegen der Hypothese von VAN KLINCKENBERG, wonach 2 Komponenten der Stärke spezif. von den beiden Malzamylyasen hydrolysiert werden, zwar die  $\beta$ -Amylyase selektiv einen Teil der Stärkesubstanz hydrolysiert. Dieser  $\beta$ -Anteil (ca. 60%) wird zu Maltose abgebaut, u. es hinterbleibt eine nichtreduzierende Stärkefraktion (die Erythrogranulose), welche je nach Konz. eine blaue oder violette Jodfärbung liefert. Aber die  $\alpha$ -Amylyase wirkt nicht spezif. auf die Erythrogranulose, sondern baut beide Stärkefraktionen ab, wobei das entstandene reduzierende Prod. nicht ausschließlich aus Maltose, sondern z. T. aus höher molekularen Prodd., die von  $\beta$ -Amylyase abgebaut werden, zu bestehen scheint. Eine Aktivierung von  $\alpha$ -Amylyase durch Erhitzen auf 70° konnte nicht beobachtet werden, ebensowenig wie eine Umwandlung von  $\beta$ -Stärke in Erythrogranulose. An Stelle von LINTNER-Stärke eignet sich als Substrat besser ein aus Kartoffelstärke nach SMALL (C. 1919. IV. 47) dargestelltes Prod. Bzgl. zahlreicher experimenteller Einzelheiten muß auf das Original verwiesen werden. (Canad. J. Res. 13. Sect. B. 185—208. Okt. 1935. Toronto.) BERSIN.

**Margaret Cammack Smith** und **Edith M. Lantz**, *Die Wirkung von Fluor auf den Phosphatasegehalt auf Plasma, Knochen und Zähne der Albinoratten*. In früheren

Arbeiten (vgl. C. 1935. II. 2238) hatte sich beim Verabreichen von fluorhaltigem W. Schädigungen der Zahnschmelze ergeben, die auf Veränderungen im Ca-Stoffwechsel zurückgeführt werden. Eingehende Unterss. der Phosphatasewirksamkeit haben jetzt ergeben, daß, entgegen der Ansicht von PHILLIPS (Science, New York 76 [1932]. 239) diese Wrkg. des Fluor nicht auf Beeinflussung der bei der Kalkaufnahme beteiligten Enzyme zurückgeführt werden kann. (J. biol. Chemistry 112. 303—11. Dez. 1935. Tuscon, Univ. of Arizona.)

HESSE.

**George A. Emerson, Hamilton H. Anderson und Chauncey D. Leake**, *Wirkung von Chaulmoograsäurederivaten auf die lipolytische Aktivität in vitro*. Die Aktivierung der Lipasewrkg. in vitro durch *Chaulmoograsäurederiv.* ist nur eine scheinbare. Die Einführung eines Salzes einer schwachen Säure in ein enzymat. System, das eine größere Menge Glycerin enthält, verursacht infolge Umesterung eine Störung des Gleichgewichts, wodurch eine Aktivierung vorgetäuscht wird. (Proc. Soc. exp. Biol. Med. 31. 272—73. 1933. San Francisco, Univ. California, Med. School, Pharmac. Labor.)

MAHN.

**H. E. Stavely, L. M. Christensen und Ellis I. Fulmer**, *Wirkung von Athanol auf die fermentative Aktivität des Zymins*. Zusatz von A. beeinträchtigt die Wrkg. des Zymins beträchtlich stärker als die der Hefe. Phosphatzusatz steigert zwar die enzymat. Wrkg. des Zymins, aber nicht die Empfindlichkeit gegen A.  $\text{NH}_4\text{Cl}$  steigert ebenfalls die enzymat. Wrkg. u. schwächt noch außerdem die Empfindlichkeit gegen A. ab. (Proc. Soc. exp. Biol. Med. 31. 877—78. 1934. Iowa State Coll., Dep. Chem.)

MAHN.

**E. L. Rauschenberger**, *Über den Nachweis des Castleschen Fermentes im Magensaft von Erwachsenen und Kindern*. Durch genaue Auszählung von Retikulozyten im Blute von Ratten (Methodik s. Original) weisen Vff. im Magensaft Erwachsenen u. Kinder einen blutbildenden Stoff nach, das CASTLESche Ferment. Dieser Stoff ist im Magensaft Perniciosakranker nicht vorhanden. Eigentümlicherweise wird er durch Einengung des Magensaftes aktiviert. (Z. ges. exp. Med. 97. 514—22. 15/1. 1936. Münster, Universitätskinderklinik.)

OESTERLIN.

**Mark Graubard und J. M. Nelson**, *Über die quantitative Bestimmung des Enzyms Tyrosinase*. Die Best. der Tyrosinase erfolgt durch Messung der Aufnahme von  $\text{O}_2$  im App. von BARCROFT-WARBURG bei 25°. Das Reaktionsgemisch enthält 4 ccm 0,1%ig. Lsg. von p-Kresol, 2 ccm Phosphateitratpuffer, sowie Enzymlsg. + W. ad 8 ccm. — Das Enzym, welches die Oxydation von p-Kresol katalysiert, ist ident. mit demjenigen, welches Brenzcatechin dehydriert. (J. biol. Chemistry 112. 135—41. Dez. 1935. New York, Columbia Univ.)

HESSE.

**Helen Stantial**, *Die Sporulation von Hefe: zweiter Teil*. (Vgl. Trans. Roy. Soc. Canada. Sect. III. 1928. 257.) Zahlreiche Verss. mit verschiedenartigen Substraten ergaben im wesentlichen, daß die allgemeine Anschauung, daß gut ernährte Zellen Sporen bilden, wenn sie plötzlich „ungünstigen“ Bedingungen ausgesetzt werden, offenbar unzureichend ist. (Trans. Roy. Soc. Canada. Sect. III. [3] 29. 175—88. 1935.)

SCHWAIBOLD.

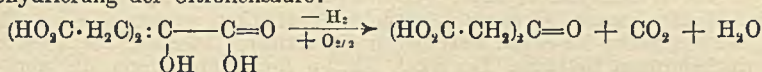
**N. Das**, *Nachweis der Adenosintriphosphorsäure in Unterhefe*. Vf. isoliert aus dem Trichloressigsäureextrakt von Stockholmer Unterhefe nach der von BARRENSCHEEN u. FILZ für Muskel angegebenen Methode Adenosintriphosphorsäure als Ba-Salz. Durch Best. des Verhältnisses des leicht hydrolysierbaren P zum Gesamt-P (2:3) u. einer N-Best. nach KJELDAHL ergibt sich, daß das Präparat zum überwiegenden Teil aus adenosintriphosphorsaurem Ba besteht. Im System der Hexosedehydrirung ergab sich Identität der Adenosintriphosphorsäure aus Unterhefe u. aus Muskel. (Svensk kem. Tidskr. 48. 22—24. Jan. 1936.)

BREDERECK.

**Heinrich Wieland und Robert Sonderhoff**, *Der Abbau der Citronensäure durch Hefe. Über den Mechanismus der Oxydationsvorgänge*. 42. (41. vgl. C. 1935. II. 236.) Die früher (C. 1933. II. 1377) aufgestellte Gleichung für den anaeroben Zerfall der Citronensäure konnten Vff. durch quantitative Best. des bei der Rk. entstehenden freien  $\text{H}_2$  bestätigen. Die Menge des  $\text{H}_2$  entspricht dem früher gefundenen Überschuß an  $\text{CO}_2$  u. dem Defizit an Ameisensäure. Verarmte Hefe setzt bei genügend langer Versuchsdauer auch aus Ameisensäure  $\text{H}_2$  in Freiheit. In prozentual sehr geringer Menge wird auch Acetaldehyd bei dem Zerfall der Citronensäure gebildet. — Obgleich Acetondicarbonsäure von Hefe kaum angegriffen wurde, halten Vff. diese Säure (Ketoform) für das erste Umwandlungsprod. beim Zerfall der Citronensäure. Aus der Acetondicarbonsäure soll Essigsäure u. Malonsäure entstehen, welche dann in  $\text{CO}_2$  u. Essig-

säure weiter zerfällt. Ein Vers. zeigte, daß verarmte Hefe tatsächlich Malonsäure sehr rasch decarboxylierte.

**Aerober Zerfall der Citronensäure.** Die Rk. nimmt nicht den gleichen Verlauf wie der anaerobe Zerfall, da die Rk. bei Ggw. von  $O_2$  viel schneller einsetzt (C. 1933. I. 1143). Außerdem wurde bei Ggw. von Hefe *Methylenblau* durch Citronensäure rasch entfärbt. Analog der CRIEGEESEN Dehydrierung von  $\alpha$ -Oxysäuren betrachten Vff. die Dehydrierung der Citronensäure:



(Liebig's Ann. Chem. 520. 150—56. 1935. München, Bayer. Akademie der Wissenschaften.) DRISHUIS.

**V. Gronchi, Wirkung von ultravioletten Strahlen auf die alkoholische Gärung von *Saccharomyces cerevisiae*.** I. Die Verss. erbrachten den Beweis, daß UV-Bestrahlung die fermentative Kraft von *Saccharomyces cerevisiae* entsprechend der Einw.-Dauer stimuliert, am besten bei oftmaliger Unterbrechung. Die Verss. wurden ausgeführt mit den langen Strahlen einer WOOD-Lampe. (Boll. Soc. ital. Biol. sperim. 7. 957—60. Padua.) GRIMME.

**V. Gronchi, Wirkung von ultravioletten Strahlen auf die alkoholische Gärung von *Saccharomyces cerevisiae*.** II. (I. vgl. vorst. Ref.) Weitere Verss. ergaben, daß die Strahlenlänge von großem Einfluß auf die Beeinflussung der Hefe ist, desgleichen die Dauer der Bestrahlung. Kurze Strahlen wirken gärungsverlangsamend. (Boll. Soc. ital. Biol. sperim. 7. 961—63. Padua.) GRIMME.

#### E<sub>4</sub>. Pflanzenchemie und -physiologie.

**Michel Flanzy, Über die Gegenwart von Methylalkohol in Blättern und die Beziehungen zwischen ihm und dem Blattgrün.** (Vgl. C. 1934. II. 289.) Verschiedene grüne Blätter verschiedener Pflanzen zeigen 126,6—717,4 mg-% des Trockengewichtes Geh. an  $CH_3OH$ , während etiolierte Blätter derselben Pflanzen immer wesentlich weniger  $CH_3OH$  enthalten, nämlich nur etwa 89,5—196,9 mg-%. Da ein ähnlicher Zusammenhang mit dem Chlorophyllgeh. auch für verschiedene Metalle bekannt ist, besteht möglicherweise auch ein Zusammenhang zwischen diesen Metallen u. dem  $CH_3OH$ . (C. R. hebd. Séances Acad. Sci. 198. 2118—20.) LINSER.

**Albert Goris und Henri Canal, Das Heterosid aus *Primula acaulis*.** Das von Vff. rein dargestellte Heterosid aus *Primula acaulis* mit der Bruttoformel  $C_{20}H_{28}O_{13} \cdot H_2O$  (Primulaverosid), F. 179,5—180°,  $[\alpha]_D = -54,74$ , ist dasselbe wie das aus *Primula officinalis*. (C. R. hebd. Séances Acad. Sci. 199. 1675—77.) LINSER.

**Gabriel Bertrand und Virgil Ghitescu, Über die elementare Zusammensetzung einiger Kulturpflanzen.** Bei *Medicago sativa*, *Polygonum fagopyrum* u. *Avena sativa* wurde der Geh. an C, H, O, N, S, P, Ca, Mg, K, Na, Si, Fe, Mn u. Zn bestimmt. (C. R. hebd. Séances Acad. Sci. 199. 1269—73.) LINSER.

**A. Juillet und R. Zitti, Jahreszeitliche Schwankungen des Blausäuregehalts bei *Molinia caerulea* Moench.** Maximalgeh. der Wurzeln im Oktober (13,5 mg-%), des Stengels im Juli (2,1 mg-%), der Infloreszenzen im Juli (7,8 mg-%) u. der Blüten im September (15,3 mg-%). Die Staubgefäße enthalten 10,0 mg-% Blausäure. Nach der Befruchtung verschwindet die Blausäure. (C. R. hebd. Séances Acad. Sci. 199. 1150 bis 1152.) LINSER.

**N. Vita und R. Sandrinelli, Über den Einfluß einiger Substanzen auf die Veränderung des Stickstoffgehaltes von Leguminosensamen während der Keimung.** (Vgl. C. 1935. I. 3558.) Die Verss. ergaben, daß Glucose u. Saccharose keinerlei Einfluß auf die N-Fixierung durch Erbsen u. Lupinen ausüben. Im Gegenteil stören sie sogar die Wrkg. anderer Reizstoffe. — Dest. W. wirkte im Mai-Juni stimulierend, in den anderen Monaten hemmend auf die N-Fixierung. (G. Biol. ind. agrar. aliment. 5. 41—51. 1935. Bologna.) GRIMME.

**Emile Michel-Durand, Über den Phosphorstoffwechsel der Blätter der Mistel.** Vor dem Abfallen der Blätter verschwindet eine geringe Menge Lipoid-P aus den Blättern u. findet sich in alkohollöslicher, aber ätherunl. Form wieder. Der unl. Rest-P bleibt die Vegetationsperiode über bemerkenswert konstant. Der organ. I. P steigt vom Mai bis zum September von 0 auf ca. 16 mg an. Der Lipoid-P hat sein Maximum im Juni mit 4,4 mg gegenüber 3,4 im Mai u. 2,6 im September. Der wasserl. P sinkt vom

Mai (32 mg) bis September (20 mg) kontinuierlich ab. Phytin- u. mineral. P gehen ziemlich parallel u. sinken stark vom Mai bis September ab. (C. R. hebdom. Séances Acad. Sci. 199. 1653—55.)

LINSER.

**Margaretha G. Mes**, *Beobachtungen über die durch Phosphormangel bedingten Blattflecken von Tabak*. Unter P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-Mangel u. steigender Fe-Konz. in Wasserkultur gezogene Tabakpflanzen zeigten abnehmendes Größenwachstum, Verkleinerung der Blätter u. des Wurzelsystems unter Vergrößerung der Blattzahl mit Ansteigen der Fe-Konz. Weiße, braune, schwarze u. rötliche Blattflecken zeigten sich bei allen Fe-Konz., bei steigender Fe-Konz. überwiegen die rötlichen Flecken, vor allen an den oberen, dunkelgrünen Blättern. Bei alkal. Rk. im Boden überwiegen die weißen, bei saurer Rk. die rötlichen Flecken. (South Africa J. Sci. 32. 246—56. Nov. 1935. Pretoria.)

GRIMME.

**Liselotte Ronsdorf**, *Vergleichende Untersuchungen über die Wirkung verschiedener Wuchsstoffe auf das Wachstum einiger Pilze*. Es gelang nicht, reines Auxin a auf Pilze einwirken zu lassen; Auxin a ließ sich in der Nährlsg., der es vor oder nach der Sterilisation zugefügt war, mittels der *Avenatestes* nicht mehr nachweisen. Da es gegen Oxydation sehr empfindlich ist, besteht die Möglichkeit, daß es in der Nährlsg. oxydiert wurde. Unter den angegebenen Bedingungen hatte *Bioslg.* eine fördernde Wrkg. auf das Wachstum von *Aspergillus niger*, *Sporodinia grandis*, *Allomyces javanicus*, *Ascochyta pisi*, *Glomerella cingulata*, *Ophiobolus graminis*, *Cercospora herpotrichoides*, *Phytophthora citrophthora*, *Ph. erythroseptica*, *Ph. terrestris* u. *Ph. cactorum*. Auf das Wachstum von *Holminthosporium sativum*, *Pythium irregulare* u. *P. de Baryanum* hatte *Bios* keinen Einfluß, wirkte jedoch auf das Wachstum von *Pythium mamillatum* u. *P. intermedium* hemmend. Die untersuchten *Pythium*arten wurden durch Zugabe von *Bios* in ihrem Wachstum ungleich gehemmt. Auffällig war das Verh. verschiedener *Phytophthora*arten, die mit *Pythium* nahe verwandt sind u. mit einer starken Wachstumsförderung auf die Zugabe von *Bios* reagierten, die bei allen untersuchten *Phytophthora*arten in der gleichen Weise verlief. — Es ist nicht gelungen, den in der *Bioslg.* enthaltenen Förderungsstoff von dem Hemmungsstoff zu trennen. — Die Bldg. der von NILSEN gefundenen Wuchsstoffe A u. B wurde bei einigen der untersuchten Pilze nachgewiesen. Ihre Bldg. verlief jedoch nicht parallel. Die große Menge von *Wuchsstoff B*, die bei *Rhizopus suinus* vorkommt, wurde bei keinem anderen Pilz gefunden. Statt dessen konnte bei *Glomerella cingulata* eine sehr große Menge *Wuchsstoff A* nachgewiesen werden, die aber durch Sterilisation der Lsg. zerstört wird. (Arch. Mikrobiol. 6. 309—25. 1935. Baarn, Phytopatholog. Labor. Willie Commelin Scholten.)

KOBEL.

**J. E. Greaves und Ariel Andersen**, *Über den Einfluß des Bodens und der Varietät auf den Kupfergehalt von Getreidekörnern*. Der Cu-Geh. schwankte je nach Herkunft bei Weizen von 5,6—16,7 (Mittel 8,8), bei Gerste von 6,2—11,9 (7,8), bei Hafer von 6,4—9,8 (7,4) mg/kg, bei Cu-Gehh. der entsprechenden Böden von 3,9—50,9 (17,1). Der Cu-Geh. der Prodd. war regelmäßig niedriger als derjenige der Böden, sofern letzterer > 6 mg/kg enthielt. Ein Zusammenhang zwischen Cu-Geh. von Prod. u. Boden wurde nicht beobachtet. Der Cu-Geh. von 16 Weizenarten (gleiche Wachstumsbedingungen) schwankte von 5,6—16,7 (9,7) mg/kg. Die Varietät scheint demnach den größten Einfluß auf den Cu-Geh. auszuüben. Unter den vorliegenden Bedingungen erscheint Cu nicht als begrenzender Faktor in Pflanzen- u. Tierernährung. (J. Nutrit. 11. 111—18. 10/2. 1936. Logan, Agric. Exp. Stat.)

SCHWAIBOLD.

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

**Otto A. Bessey, C. G. King, E. J. Quinn und H. C. Sherman**, *Die normale Verteilung des Calciums zwischen Knochen und Gewebe*. Vom gesamten Ca-Geh. des Körpers enthält das Skelett (Knochen u. Zähne) 99,3%. (J. biol. Chemistry 111. 115—18. 1935. Univ. New York, Dept. Chem.)

BOMSKOV.

**H. K. Barrenscheen und Helmut Fanta**, *Zur Frage der am-Glucose im tierischen Organismus*. Gewöhnliche Glucose zeigt beim Schütteln der verd. wss. Lsg. mit Tierkohle im sd. W.-Bad oder bei 37° keinen nachweisbaren Sauerstoffverbrauch; die Glucosemenge wird nach Elution mit 0,5%ig. Essigsäure fast unverändert (± 5%) wiedergefunden. In durch A.-Acetonfällung u. nachträgliche Behandlung mit kolloidalem Eisenhydroxyd entweißten Filtraten von menschlichem Blut, sowie von tier. Muskulatur u. Leber wurde bei gleicher Behandlung eine Glucoseabnahme von 20 bis über 50% festgestellt. Diese Abnahme der Gesamted. betrifft ausschließlich den vergärbaren Anteil, während die Restred. kaum verändert wird. Nach Ansicht der



Vff. liegt es nahe, in dem durch Tierkohle oxydierbaren Anteil die reaktionsfähige *am-Glucose* des Organismus zu vermuten. (Biochem. Z. **283**. 382—89. 27/1. 1936. Wien, Univ., Inst. f. medicin. Chemie.)

ELSNER.

**L. Zechmeister** und **P. Tuzson**, *Über das Lipochrom des Wasserfrosches (Rana esculenta)*. Nach DIETEL (C. **1933**. II. 3860) enthalten verschiedene Organe von *Rana temporaria* Carotin (Xanthophylle sind nicht genannt), bei dem von RAND (C. **1936**. I. 370) für den Frosch gegebenen quantitativen Geh. an Polyalkoholen sind die veresterten Xanthophylle nicht berücksichtigt (neuerdings nachgewiesen u. bestimmt von BRUNNER u. STEIN, C. **1936**. I. 1648, durch einzelne Verarbeitung von 6 Fröschen). Zur eingehenden Unters. u. Best. sämtlicher auch in kleinen Mengen vorhandenen Pigmentkomponenten wurden von Vff. 1,35 kg *Leber* extrahiert; ein großes Unters.-Material schien auch deshalb notwendig, da der Farbstoffgeh. vieler Organe ungemein stark variieren kann. *Leber* enthält nach BRUNNER u. STEIN (l. c.)  $\beta$ -Carotin, sowie freies u. verestertes Xanthophyll. Vff. isolierten durch chromatograph. Adsorption  $\beta$ -Carotin u. ein Gemisch von  $\alpha$ - u.  $\beta$ -Carotin; daneben enthält die epiph. Fraktion noch 3 weitere Farbstoffe. In der Xanthophyllfraktion wurden neben einem kristallisierten Gemisch von Lutein u. Zeaxanthin noch andere Farbstoffe (chromatograph.) festgestellt. — Die *Haut* (Gesamtansatz von 14 weiblichen Fröschen) enthält Carotin, wenig freie Xanthophylle, hauptsächlich Xanthophyllester. Nur  $\frac{1}{4}$  des „Carotinanteiles“ besteht aus kristallisiertem Carotin; die versiften Xanthophylle enthalten zu  $\frac{2}{3}$  Lutein u. Zeaxanthin. — *Ovarien*. Nur ein Drittel der „Carotinfraction“ ist reines Carotin, die veresterten Xanthophylle bestehen zu ca. 60% aus Lutein u. Zeaxanthin. — *Fettkörper*. „Carotinfraction“: 3 Zonen; Carotin:Nichtcarotin = 1:4,5. Fraktion der Polyalkohole; Xanthophyll: nicht kristallisierbarem Anteil = 2,3:1. Aus den intakten Fraktionen konnten die Farbstoffe auch bei Verarbeitung nur weniger (bzw. 1) Tiere kristallisiert erhalten werden. — Die widersprechenden Ergebnisse von BRUNNER u. STEIN, die lediglich Carotin u. Lutein feststellten, sind vielleicht auf jahreszeitliche Einflüsse zurückzuführen. — Zusammenfassend zeigt sich, daß nur ein Teil des Froschlipochroms unversehrt ist, wobei Carotin viel mehr angegriffen ist als die Xanthophylle. *Rana esculenta* ist vorwiegend Fleischfresser; die in Pflanzen entstandenen Polyene können somit unversehrt mehrere Tierkörper passieren.

**Versuche**. I. *Verarbeitung der Froschleber auf Carotinoide*. 1,35 kg fein zerkleinerte Frischleber 2 Tage lang mit 4 l A. stehen lassen, Rückstand mit Sand verreiben u. 1 Tag lang mit A. bei 20° extrahieren. A.-Extrakt im Vakuum (CO<sub>2</sub>-Strom) auf 1,5 l konz., unter N<sub>2</sub> 2 Tage lang mit konz. methylalkoh. KOH stehen lassen. Die getrocknete A.-Schicht enthält u. a. 13 g Cholesterin u. die Farbstoffe. In 0,5 l Bzn. aufnehmen, 6 mal mit 90%ig. Methanol ausschütteln. a) *Epiph. Fraktion*. Bzn.-Lsg. eindampfen, Rückstand in 300 ccm Bzl. h. lösen. Beim Erkalten erstarrt das Cholesterin (völlige Entfernung bei -15° aus 30 ccm Lsg.). Filtrat an Ca(OH)<sub>2</sub> chromatograph. adsorbieren, mit Bzn. entwickeln. Die Farbstoffe der 3 oberen Zonen kristallisieren nicht (15,2 mg). Aus den mit methylalkoh. Ä. eluierten 2 unteren Zonen werden 9,5 mg  $\beta$ -Carotin (F. 180°) u. 4,2 mg  $\alpha + \beta$ -Carotin kristallisiert erhalten. — b) *Hypoph. Fraktion*. Farbstoffe der 90%ig. Methanolschicht in Ä. überführen, Ä.-Rückstand in Bzn. aufnehmen u. das 2-fache Vol. PAe. zusetzen. Nadelchen (frei von farblosen Begleitern), Ausbeute 41 mg; die Mutterlauge enthält noch 28 mg Farbstoff. Aus CS<sub>2</sub> an CaCO<sub>3</sub> adsorbieren. Die unterste orangefelbe Zone enthält ein Gemisch von Lutein u. Zeaxanthin (C<sub>40</sub>H<sub>56</sub>O<sub>2</sub>; ziegelrote Nadeln, F. 191°). — II. *Quantitative Best. des Lipochroms in den Organen des Frosches*. Verf. analog oben; die hypoph. Fraktion wird auch vor der Verseifung colorimetr. gemessen. (Tabelle s. Original.) (Hoppe-Seyler's Z. physiol. Chem. **238**. 197—203. 6/2. 1936. Pécs, Univ. Chem. Inst.)

VETTER.

\* **Zoltán Csürös**, *Über die Wachstumshormone*. Bericht über ältere, neuere u. neueste Auffassungen, Forschungen u. Ergebnisse. Zahlreiche Literaturangaben. (Magyar chem. Folyóirat **41**. 150—63. 1935. [Orig.: ung.] SAILER.

**Rolf Hansen**, *Über hormonale Behandlung der Sterilität*. Es werden diejenigen endokrinen Erkrankungen aufgeführt, die eine Sterilität zur Folge haben können, auf deren aussichtsreiche Behandlung mit Hormonpräparaten wird hingewiesen. (Dtsch. med. Wschr. **62**. 473—76. 20/3. 1936. Rostock, Univ., Frauenklinik.) FRANK.

**Minnie B. Goldberg** und **H. Lisser**, *Über die klinische Verwendung von Emmenin (Collipextrakt aus menschlicher Plazenta)*. Bericht über die Anwendung von „Emmenin-Collip“, einem alkoholl., ätherunl. Bestandteil aus Acetonextrakten von mensch-

licher Plazenta bei 66 Frauen mit menstruellen Störungen. Günstige Erfolge bei Fällen von Amenorrhöe, Oligomenorrhöe, unregelmäßigem Zyklus, Hypomenorrhöe, bei Symptomen der Menopause usw. (Endocrinology 19. 649—55. Nov./Dez. 1935. San Francisco, Univ. of California Medical School. Div. of Medicine.) WESTPHAL.

**Shigeru Nishida**, *Über die Wirkung von Hypophysenextrakten auf den Gehalt des Blutes an anorganischen Salzen bei normalen und hypophysektomierten Hunden*. Nach Injektion von *Pituitrin*, *Antuitrin* u. *Pituglandol* zeigt sich bei n. u. hypophysektomierten Hunden ein Anwachsen von Cl, K, Mg mit einem Maximum nach 30 Min., während der Geh. an Na u. Ca im Blut sinkt. (Sci-i-kwai med. J. 54. Nr. 3. 10 bis 12. 1935. Tokyo Jikeikwai Med. Coll., Dep. of Pharmakol. [Nach engl. Ausz. ref.])  
JOS. SCHMIDT.

**Gaetano Borruso**, *Einwirkung von Hypophysenextrakten auf Blutfett und Blutketonkörper Fettsüchtiger*. Die Verss. mit den stoffwechselwirksamen Präparaten aus Hypophysen *Lipoitrin* u. *Orophysin* an Fettsüchtigen ergaben: n. Nüchternwerte des Blutfettes u. der Blutketonkörper. Bei Ölbelastung sanken die Werte des Blutfettes etwas unter die Norm, während die der Ketonkörper stark anstiegen. Gleichzeitige Gaben von *Lipoitrin* bei der Ölbelastung hatten auf das Blutfett prakt. keine Wrkg., dagegen senkten sie den Blutketonkörpergeh. beträchtlich. Vf. schließt aus diesen Resultaten auf eine erhöhte Fettaufnahme durch das Depotgewebe bei Fettsucht. Ferner, daß Fettsüchtige an Glykogenmangel leiden u. ihr Stoffwechselzentrum schlecht auf stoffwechselwirksame Substanzen reagiert. Es besteht die Möglichkeit, daß das *Lipoitrin* noch Beimengungen von insulinotroper Vorderlappenhormon enthält. (Klin. Wschr. 14. 1746—48. 7/12. 1935. Wien, I. Medizin. Klinik der Univ.) TSCHERNING.

**Arnold Loeser**, *Die Bedeutung der Hypophyse für die antithyreotrope Schutzkraft des Blutes*. An Hypophysenlosen Hunden wurde gezeigt, daß durch Zuführung von thyreotropem Hormon des Hypophysenvorderlappens die antithyreotrope Schutzkraft des Blutes (Testvers. am Meerschweinchen) verstärkt wird. Die Bldg. dieser antithyreotropen Substanz im Blut kann also nicht in der Hypophyse erfolgen. Vf. vertritt die Ansicht, daß die antithyreotrope Schutzsubstanz des Blutes die Abgabe von Schilddrüsenhormon drosselt u. dadurch den Organismus gegen eine Überschwemmung mit diesem Inkret schützt. (Naunyn-Schmiedebergs Arch. exp. Pathol. Pharmakol. 180. 458—65. 15/2. 1936. Freiburg i. Br., Pharmakolog. Inst. d. Univ.)  
WESTPHAL.

**Zunz**, *Über das Eingreifen der Hypophyse in die Regulierung der Glykämie*. (Bull. Acad. roy. Méd. Belgique [5] 15. 430—38. 1935.)  
JOS. SCHMIDT.

**Hermann Druckrey**, *Die Wirkung der Hypophyseninkretion auf Geschwülste*. In Übereinstimmung mit Befunden anderer Autoren wird festgestellt, daß nach der Kastration bei jungen weiblichen Ratten der Geh. der Hypophyse an gonadotropem Hormon in 4 Monaten auf das 10—20-fache ansteigt, um nach dem 7. Monat wieder abzusinken; die Wrkg. des Hormons besteht vorwiegend in der Follikelreifung. An etwa 200 meist weiblichen kastrierten Ratten, die in verschiedenen Zeitpunkten nach der Kastration mit JENSEN-Sarkom oder FLEXNER-JOBLING-Carcinom geimpft wurden, zeigte sich, daß nach der zu einer späteren Zeit nach der Kastration (4. bis 6. Monat) vorgenommenen Impfung, bei maximal gesteigerter Inkretion der Kastratenhypophyse, die Entw. u. das Wachstum der Impfgeschwülste gehemmt war (makroskop. Beobachtung, histolog. Unters. u. Messung des Gewebstoffwechsels). Der „Sauerstoffverbrauch“ dieser Tumoren war oft stark, sogar bis zum Nullwert, herabgesetzt; die Sarkome ohne Atmungsvermögen waren nicht mehr verimpfbar. Aus dem gestörten Östruszyklus bei Ratten nach JENSEN-Sarkomimpfung wird geschlossen, daß die Geschwulst auf die Inkretion des übergeordneten gonadotropen Hormons einen ändernden oder hemmenden Einfluß ausübt; an männlichen Ratten ergaben sich analoge Resultate. Da die beobachtete Wrkg. des Hypophysenvorderlappens unabhängig vom Vorhandensein der Keimdrüsen ist, wird geschlossen, daß das Hormon einen direkten Einfluß auf die Geschwulstzelle ausübt. Es wird die Möglichkeit einer elektiven Wrkg. gonadotroper Hormone auf undifferenzierte Zellen erörtert. (Naunyn-Schmiedebergs Arch. exp. Pathol. Pharmakol. 180. 367—80. 15/2. 1936. Berlin, Univ. Pharmakol. Inst.)  
WESTPHAL.

**Eugene M. K. Geiling** und **Margaret Reed Lewis**, *Weitere Untersuchungen über das Melanophorenhormon der Hypophyse*. Unterss. an Gewebskulturen des Hypophysenvorder-, -mittel- u. -hinterlappens von Ratten u. besonders Mäusen ergaben, daß der Mittellappen das Melanophorenhormon u. nicht das blutdrucksteigernde

Hormon bildet. (Amer. J. Physiol. **113**. 534—37. 1/11. 1935. Johns Hopkins Med. School, Carnegie Inst. of Washington.) TSCHERNING.

**Edgård Zunz und Jean La Barre**, *Weitere Studien über die physiologischen Schwankungen der inneren Sekretion des Pankreas*. XVI. Wirkung des pankreatropen Hormons des Hypophysenvorderlappens auf die Insulinsekretion. Die Substanz der Hypophyse wirkt durch direkte Stimulierung der Pankreaszellen. (Arch. int. Physiol. **42**. 95—110. Okt. 1935. Brüssel, Univ., Lab. Pharmacodyn.) BOMSKOV.

**Fr. Chrometzka und W. Wedderer**, *Untersuchungen über Insulinresorption des Darmkanals*. Insulin, das vom Dünndarm resorbiert wird, u. seine bekannten Wrkgg. entfaltet, wirkt, ins Colon injiziert, nicht blutdrucksenkend, sondern steigernd. Dieses antagonist. Resultat wird auch erzielt, wenn die Dünndarmschlinge (jejunum) isoliert wird. Vff. nehmen zur Erklärung einen Umbau des Moleküls an, wobei dann der neue Stoff genteilige Wrkgg. besitzt. (Z. ges. exp. Med. **97**. 640—44. 15/1. 1936. Kiel, Med. Klinik.) OESTERLIN.

**Andreas Korányi, E. Szablics und T. Szenes**, *Über die blutzuckersteigernde Wirkung des menschlichen Speichels*. Der Einfluß von intravenös verabreichtem Speichel auf den Blutzuckerspiegel wurde von verschiedenen Autoren verschieden festgestellt. Jedenfalls scheint die Diastase maßgebenden Einfluß zu haben. Im allgemeinen reagierten Diabetiker mit einem Sturz, Gesunde teils mit Erhöhung, teils mit Verminderung des Blutzuckergeh. Vff. wiederholten die Verss. am Kaninchen u. konstatierten kurz eintretende Senkung, die jedoch rasch von einer Steigerung abgelöst wird. Das Maximum wird nach ca. 35 Minuten erreicht. Eine durch Insulin erzeugte Hypoglykämie wird durch Speichel rasch kompensiert. Die bei der Speichelverabreichung immer festzustellende Muskelschwäche hat ihren Ursprung in einer lebhaften Muskelglykolyse, wie durch Glykogenanalysen festgestellt werden konnte. (Z. ges. exp. Med. **97**. 508—13. 15/1. 1936. Szeged, Med. Klinik der kgl. ungar. Franz-Joseph-Univ.) OESTERLIN.

**Corbet Page Stewart und Edward Bruce Hendry**, *Die Phospholipide des Blutes*. (Biochemical J. **29**. 1683—89. 1935. Clin. Lab. Royal Infirm. Edinburgh.) BOMSKOV.

**Augustin Boutaric**, *Über einige physikalisch-chemische Eigenschaften von aus Serum nach der Acetonmethode abgetrennten Proteinen*. (Vgl. hierzu C. **1936**. I. 368. 1633.) Zusammenfassende Übersicht. Die vergleichende Unters. der physikal. Eig. (Viscosität, opt. D., Ausflockung durch Eisen-(3)-oxydhydrat, Oberflächenspannung von sehr verd. Lsgg. u. die Adsorption an Graphit u. gepulverter Zuckerkohle) von verschiedenen Blutsera mit den Eigg. der Proteinsuspensionen in W., die nach der Acetonmethode von PIETTRE u. VILA erhalten wurden, zeigte, daß bei der Trennung der Proteine nach der angegebenen Methode bei tiefen Temp. die Proteinmoll. als solche erhalten bleiben. (Protoplasma **18**. 286—98. Dijon, Univ., Chem.-Physikal. Labor.) KLEVER.

**W. Lehmann und F. H. Scott**, *Bemerkung über den Gesamtproteingehalt von Plasma und Serum*. Die Proteinkonz. beider Lsgg. ist prakt. gleich. (J. biol. Chemistry **111**. 43—44. 1935. Univ. Minneapolis, Dept. Physiol.) BOMSKOV.

**Carroll J. Bellis und F. H. Scott**, *Die Verschiebung der Proteinverteilung in vitro zwischen Zellen und Plasma verursacht durch isoosmotische und hyperosmotische Lösungen*. (J. biol. Chemistry **111**. 17—42. 1935. Univ. Minneapolis, Dept. Physiol.) BOMSKOV.

**Warren M. Cox und Miriam Imboden**, *Die Rolle von Calcium und Phosphor hinsichtlich der Bestimmung des Fortpflanzungserfolges*. (Vgl. nachst. Ref.) Verss. an 145 Ratten während 10 aufeinanderfolgenden Fortpflanzungsperioden (8431 Junge) bei Ernährung mit Futtergemischen mit einer konstanten Menge, aber wechselnden Konz. u. Verhältnissen von Ca u. P. Sowohl Konz. wie Mengenverhältnis beeinflussten Fortpflanzung u. Aufzucht. Ein Verhältnis von Ca : P = 1 (Ca-Konz. = 0,49) erwies sich am günstigsten (Gewicht der Jungen nach 21 Tagen, deren Aschegeh., Gewichtskurven der Muttertiere). Das optimale Verhältnis Ca : P ist abhängig u. proportional der Ca-Konz. Übermäßige Mineralkonz. (2,45%) wirkte ungünstig unabhängig vom Mengenverhältnis. Der höchste Aschegeh. der Jungen fand sich bei einem Verhältnis von Ca : P = 1 in der Nahrung der Muttertiere. Bei konstanter P-Zufuhr (0,245%) bewirkte steigender Ca-Geh. (von 0,017—0,49) der Nahrung bessere Fortpflanzung; weitere Steigerung des Ca-Geh. wirkte racht. P-Überangebot (PO<sub>4</sub>) wurde besser vertragen als ein solches an Ca. Die Beziehung dieser Befunde zur menschlichen Ernährung wird besprochen. (J. Nutrit. **11**. 147—76. 10/2. 1936. Evansville, Mead Johnson Co.) SCHWAIBOLD.

**Warren M. Cox** und **Miriam Imboden**, *Die Mineralzusammensetzung junger Ratten*. (Vgl. vorst. Ref.) Unters. an dem großen Material der vorst. referierten Verss. Es wurde festgestellt, daß der Mineralgeh. neugeborener Ratten auch bei großen Verschiedenheiten der Mineralzufuhr bei den Muttertieren relativ konstant ist. Im Alter von 21 Tagen ist ferner die Zus. der Körperasche so konstant (auch bei wechselnder Mineralaufnahme der Muttertiere), daß der  $\%$ -Geh. an Ca u. P im Gesamtorganismus mit befriedigender Genauigkeit aus dem  $\%$ -Geh. an Asche berechnet werden kann. Die Körperasche von saugenden Jungen (21 Tage alt) kann als Maßstab für die Knochenasche oder die Verkalkung angesehen werden (weibliche Tiere enthalten mehr Asche als männliche). (J. Nutrit. 11. 177—90. 10/2. 1936.) SCHWAIBOLD.

**E. M. Widdowson** und **R. A. McCance**, *Das Eisen in der Ernährung des Menschen*. Bei je 63 Männern u. Frauen mit frei gewählter Nahrung war die Fe-Aufnahme 16,8 bzw. 11,4 mg täglich; bei 30% der Frauen war die Aufnahme < 10 mg täglich. Die Menge des „verwertbaren“ oder anorgan. Fe betrug 18,8 bzw. 7,9 mg, bei fleischreicher Nahrung bis zu < 50% des Gesamt-Fe, bei vegetar. Nahrung bis zu > 90%. Ein Zusammenhang von Hämoglobinspiegel u. zugeführter Menge an verwertbarem oder gesamtem Fe wurde nicht gefunden. Große Dosen Fe (100 mg täglich als FeSO<sub>4</sub> oder Fe-Ammoniumcitrat) bewirkten nur bei den Frauen eine Steigerung des Hämoglobingeh. um 4—17%. (J. of Hyg. 36. 13—23. Febr. 1936. London, Kings Coll. Hosp.) SCHWAIBOLD.

**Hermann B. Stein**, **Morton H. Radetsky** und **Robert C. Lewis**, *Ernährungsanämie bei Ratten, gebessert durch evaporierte Milch und Eisen*. Evaporierte Milch mit Zusatz von Fe heilt durch Fütterung von Rohmilch an Albinoratten erzeugte Ernährungsanämie. Diese Wrkg. wird ihrem Cu-Geh. zugeschrieben. (J. Dairy Sci. 19. 117—24. Febr. 1936. Denver, Univ. of Colorado.) GROSZFIELD.

**Frederik Jan Gorter**, *Die ernährungsbedingte Depigmentierung bei jungen schwarzen und gefleckten Ratten, gefördert durch schnelles Wachstum, verhindert und geheilt durch Aufnahme von Kupfer*. (Vgl. C. 1935. II. 2970.) In zahlreichen Verss. mit verschiedenartig abgeänderten Futtergemischen wurde nachgewiesen, daß die Heilwrkg. von Hefe gegenüber Depigmentierung ihrem Cu-Geh. parallel geht. Die Heilwrkg. liegt bei 0,07 bis 0,24 mg Cu pro Tier u. Tag, die prophylakt. Dosis bei 0,02—0,12 mg. Ausgewachsene Tiere sind weniger empfindlich. Bei schnellem Wachstum infolge reichlicher Zufuhr von Nährstoffen u. Vitaminen ist der Cu-Bedarf größer. (Z. Vitaminforsch. 4. 277—93. Okt. 1935.) SCHWAIBOLD.

**Kurt Felix**, *Grundsätzliches über Eiweißminimum und Eiweißoptimum*. Übersichtsbericht. (Ernährung 1. 31—35. März 1936. Frankfurt a. M.) SCHWAIBOLD.

**A. R. Patton** und **L. S. Palmer**, *Der Aminosäuregehalt von Eiern und Hühnern: Die Beziehung zur Nahrung und zum Vorkommen von Chondrodystrophie*. Der Glycingeh. von Embryonen mit Chondrodystrophia foetalis war bedeutend geringer als von n. (6—7 bzw. 9—10% des Gesamtproteins). Es wurde nachgewiesen, daß bei der Entw. des Eies Glycin gebildet wird. Verfütterung großer Glycinosen wirkte tox. u. hatte keinen Einfluß auf den Glycingeh. der Eier. Eine Wrkg. der Zus. der Nahrung (optimaler oder knapper Proteingeh.) auf den Aminosäuregeh. der Eier (Tryptophan, Tyrosin, Histidin, Arginin, Cystin, Lysin) konnte nicht nachgewiesen werden. (J. Nutrit. 11. 129—34. 10/2. 1936. St. Paul, Univ. Div. Agricult. Chem.) SCHWAIBOLD.

**I. J. Cunningham** und **C. S. M. Hopkirk**, *Diätprotein im Zusammenhang mit Sterilität*. Beschreibung eines Fütterungsverf., bei dem männliche Ratten steril gemacht wurden. Die Sterilität ließ sich auf doppelte Weise erreichen: Durch Diät mit äußerst hohem (65—82%) Proteingeh. u. durch Diät mit 15—18% Protein aus Mais oder Mais + Gelatine. Hinweis auf die in den Gebieten von Taranaki u. Waikato vorkommende Unfruchtbarkeit von Stieren, wo der Proteingeh. der Weiden sehr hoch ist, u. die durch das enge Nährstoffverhältnis der Weiden erklärbar wird. Zur Erklärung der Sterilität der Ratten nach Mais-Gelatinefütterung ist der Mangel an gewissen notwendigen Aminosäuren, wie Tryptophan, Arginin u. Lysin, als Ursache zu beobachten, wobei die Hypothese aufgestellt wird, daß für die eigene Ernährung die Hoden eine reichliche Zuführung solcher Aminosäuren erfordern. (New Zealand J. Sci. Technol. 17. 420—32. 1935. Wallaceville, Dep. of Agriculture.) GROSZFIELD.

**Alan Wilmot Beeston** und **Harry Wilkinson**, *Die Wirkung von Leberverfütterung auf den „Fett“-Gehalt der Leber*. (Vgl. C. 1935. II. 2551.) Bei fast ausschließlichlicher Fütterung von Ratten mit Leber entwickelte sich Leberverfettung (2% Cholesterin-

ester, geringe Zunahme der Glyceride). Zulagen von Cholin hatten hierbei keine bedeutende Wrkg. Die Verfettung scheint nicht durch einen wasserlöslichen, in der Leber enthaltenen Faktor verursacht zu sein. (Biochemical J. 30. 121—26. Jan. 1936. Liverpool, Univ., Dep. Biochem.)

SCHWAIBOLD.

**Harold John Channon** und **James Andrew Buchan Smith**, *Die ernährungsbedingte Verhinderung von Leberverfettung. Triäthyl- $\beta$ -oxyäthylammoniumhydroxyd.* (Vgl. BEST u. HUNTSMAN, C. 1935. I. 2393.) Die vorbeugende Wrkg. dieser Verb. ist geringer als diejenige des Cholins; sie ist bei männlichen Tieren geringer als bei weiblichen. Die Ursache für die festgestellten großen individuellen Schwankungen der Wrkg. konnten noch nicht aufgeklärt werden. (Biochemical J. 30. 115—20. Jan. 1936. Liverpool, Univ., Dep. Biochem.)

SCHWAIBOLD.

\* **Wilhelm Stepp**, *Über Synergismus und Antagonismus der Vitamine.* Übersichtsbericht. (Ernährung 1. 26—31. März 1936. München, Univ., I. Med. Klinik.)

SCHWAIB.

**Arthur D. Holmes**, **Francis Tripp** und **Percy A. Campbell**, *Die Vitamin-A-Reserve im Hühnerembryo und Küken.* Das mittlere Gewicht der Leber von 40 Embryonen (18. Tag der Befruchtung) war 0,51 g, der Fettgeh. 12,5%, der A-Geh. 7 Blaueneinheiten; das nicht resorbierte Eigelb wog 14,3 g, u. enthält 26,7% Fett u. 80 Blaueneinheiten. Bei 30 6 Stdn. alten Küken war das Lebergewicht 0,89 g mit 17,2% Fett u. 12 Blaueneinheiten, beim nichtresorbierten Eigelb 8,3 g, 24,2% Fett u. 58 Blaueneinheiten; bei 24 Stdn. alten Küken 1,1 g, 18,8% Fett u. 19 Blaueneinheiten (Leber), 5,1 g, 18,4% Fett u. 44 Blaueneinheiten (nicht resorbiertes Eigelb). Während der ersten 4—5 Lebenstage stieg Gewicht u. A-Geh. der Leber, Gewicht, Fett- u. A-Geh. des nicht resorbierten Eigelbs nahm ab. Der rasche Anstieg des A-Geh. der Leber von Küken ist demnach auf den erheblichen Vorrat im Eigelb zurückzuführen. (Vgl. C. 1936. I. 2766.) (J. Nutrit. 11. 119—28. 10/2. 1936. Boston, Patch Comp.)

SCHWAIBOLD.

**Henry R. Kraybill** und **Charles L. Shrewsbury**, *Die relative Vitamin-A-Wirksamkeit von Carotin bei Verfütterung in Butterfett und Baumwollsaamenöl.* Durch Behandlung von geschmolzenem Butterfett mit LLOYDS Reagens werden die gelben Pigmente u. Vitamin A entfernt ohne merkliche Zerstörung oder Entfernung der natürlichen Antioxydantien. Hydrochinon in Konz. bis 100 mg in 100 g stört nicht erstlich die Ausnutzung von Carotin in Baumwollsaamenöl. In entfärbtem Butterfett gel. Carotin wird nicht so gut ausgenutzt als in dem Öl; zur gleichen Wrkg. muß im ersten Falle 3 mal soviel Carotin zugeführt werden (Vers. an Ratten). (J. Nutrit. 11. 103—10. 10/2. 1936. Lafayette, Purdue Univ., Agric. Exp. Stat.)

SCHWAIBOLD.

**Harry N. Holmes** und **Werner H. Bromund**, *Bixinlösungen als colorimetrische Standarde für die Bestimmung von Carotin.* (Vgl. C. 1936. I. 564.) Beschreibung einer genauen u. einfachen Methode zur Best. von Carotin in solchen Lösungsm. (Benzin,  $\text{CHCl}_3$ ), in denen die Methode WILLSTÄTTER-STOLL mit  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$  versagt. (J. biol. Chemistry 112. 437—41. Jan. 1936. Oberlin, Coll., Chem. Lab.)

SCHWAIBOLD.

**Stefan Murza-Murzicz** und **Helena Bohdanowiczówna**, *Über den Einfluß von Vitamin-B-Mangel und -Überschuß auf den Ca- und Mg-Gehalt der Gewebe bei Tauben.* Bei B-Mangel u. B-Überschuß unterliegen C- u. Mg-Geh. der Organe verschiedenen Schwankungen. Die Leber zeigt die geringsten Schwankungen u. immer eine deutliche Ca-Abnahme. Mg weist bei B-Mangel eine ausgesprochene Steigerung in Skelettmuskel, Herz u. Gehirn auf. Es ist also ein relativer Antagonismus in Ca- u. Mg-Geh. unter dem Einfluß von B-Mangel festzustellen. Bei B-Überschuß findet sich Hypocalcämie, bei B-Mangel Ca-Erhöhung. (Biochem. Z. 284. 139—45. 17/2. 1936. Wilno, Univ., Inst. f. allg. u. exp. Pathol.)

SCHWAIBOLD.

**Robert Eugene Johnson**, *Die Isolierung von Brenztraubensäure aus Blut von Vitamin-B<sub>1</sub>-Mangeltauben.* (Vgl. C. 1935. II. 76.) Im Blut solcher Tiere wurde Brenztraubensäure durch Darst. u. Analyse des 2,4-Dinitrophenylhydrazons nachgewiesen. Im Blut n. Tiere gelang der Nachweis nicht mit Sicherheit. (Biochemical J. 30. 31 bis 32. Jan. 1936. Oxford, Dep. Biochem.)

SCHWAIBOLD.

**Cyril William Carter** und **John Richard O'Brien**, *Erhaltungsernährung bei der Taube. Vitamin-B<sub>3</sub>-Konzentrate.* (Vgl. C. 1936. I. 2968.) Es wird eine Methode zur Darst. eines Leberkonzentrates mit B<sub>3</sub>-Wrkg. beschrieben (Extraktion des Organes mit A., des Extraktes mit Ä., Adsorption). Es wurden zwei Fraktionen erhalten: Adsorbat an Fullererde (Flavin enthaltend), die zweite im Filtrat davon; erstere zeigte eine gewisse Wrkg. zur Wiederherst. des Wachstums, letztere war, allein verabreicht, ohne Wrkg. Die größte Wrkg. trat bei Zufuhr beider Prodd. ein. Der Zusammenhang dieser Befunde mit den für die Ernährung des Huhnes notwendigen Faktoren

wird besprochen. (Biochemical J. 30. 43—47. Jan. 1936. Oxford, Dep. Biochem.) SCHWAIBOLD.

**Georg v. Ludány**, *C-Vitamin in Süßwasserfischen und Süßwasserkrebsen*. Die Organe von Süßwasserfischen enthalten beträchtliche Mengen von Ascorbinsäure, vielfach sogar mehr als bei Warmblütern. Die C-reichsten Organe sind Gehirn, Rogen u. Auglinse. Auch in den Krebsorganen wurde Vitamin C in ähnlichen Mengenverhältnissen festgestellt. (Biochem. Z. 284. 108—10. 17/2. 1936. Budapest, Univ. Exp. Pathol. Inst.) SCHWAIBOLD.

**E. Gabbe**, *Vitamin-C-Studien an Harn und Blut*. (Vgl. C. 1935. II. 875.) Bestst. von Ascorbinsäure in Harn (Mensch) nach MARTINI u. BONSIGNORE (C. 1934. II. 3273) zeigen unter Berücksichtigung des Jodbindungsvermögens, daß jene in reduzierter, oxydierter u. umgewandelter Form vorkommt. In vitro zugesetzte Ascorbinsäure kann oxydiert werden. Blutplasma enthält gewöhnlich keine solche oxydierende Stoffe, regelmäßig jedoch die Blutkörperchen, besonders nach Hämolyse. Bei Ausscheidung größerer C-Mengen nach mehrtägiger Zufuhr von je 300 mg Ascorbinsäure ist eine beträchtliche Abnahme des Oxydationsvermögens von Blut u. Harn nachweisbar; das Ausbleiben einer entsprechenden Ausscheidung ist demnach nicht nur auf Speicherung, sondern auch auf C-Oxydation zurückzuführen. (Klin. Wschr. 15. 292 bis 296. 29/2. 1936. Bremen, Diakonissenhaus.) SCHWAIBOLD.

**Bashir Ahmad**, *Beobachtungen über die Ausscheidung von Vitamin C im Harn beim Menschen*. (Vgl. HARRIS u. RAY, C. 1935. I. 1262.) Bei erhöhter Fleischzufuhr wurde eine beträchtliche Zunahme der Red.-Wrkg. des Harnes beobachtet, ohne daß der C-Geh. der Nahrung erhöht war. Die Möglichkeit, daß Harn hierbei auch andere Dichlorphenolindophenol reduzierende Verb. enthält, wurde geprüft. Der größte Teil dieser Verb. scheint aber Ascorbinsäure zu sein (erhöhte C-Ausscheidung bei starker Fleischzufuhr?). (Biochemical J. 30. 11—15. Jan. 1936. Calcutta, Inst. Hyg. and Public Health.) SCHWAIBOLD.

**Estelle E. Hawley, D. J. Stephens und George Anderson**, *Die Ausscheidung von Vitamin C bei normalen Individuen nach mengenmäßig vergleichbarer Zufuhr in Form von Orangensaft, Cevitaminsäure per os und Cevitaminsäure intravenös*. Die C-Ausscheidung im Harn n. Erwachsener bei n. Ernährung schwankte zwischen 15 u. 28 mg in 24 Stdn.; sie blieb bei einer Vorperiode mit geringer C-Zufuhr bestehen. Die Veränderung der Ausscheidung zufolge wiederholter Vers.-Dosen von Orangensaft zeigte starke individuelle Schwankungen (während u. nach offensichtlicher C-Sättigung). Vitamin C per os als Orangensaft oder Ascorbinsäure bewirkte gleiche Ausscheidungskurven, letztere intravenös gegeben, wurde schneller ausgeschieden. Zufuhr verschiedener hoher C-Mengen hatte keinen Einfluß auf den C-Geh. des Gesamtblutes oder die Widerstandsfähigkeit der Capillaren. (J. Nutrit. 11. 135—45. 10/ 2. 1936. Rochester, Univ. School Med.) SCHWAIBOLD.

**J. v. Gagyi**, *Über die baktericide und antitoxische Wirkung des Vitamin C*. (Vgl. C. 1935. I. 1580.) Verss. in vitro mit verschiedenartigen Bakterien. Virulente, pathogene Bakterien besitzen die größte Empfindlichkeit gegenüber C; meist geht diese parallel mit einer C zerstörenden Wrkg. Während der Heilung verliert der Diphtheriebacillus diese beiden Eigg. Die prophylakt. Wrkg. von C besteht in einer hemmenden Wrkg. auf die Bakterienflora des Organismus (neben Entgiftung auch virulenzherabsetzende Wrkg.). Dabei geht auch C zugrunde (Entw. einer tox. C-Avitaminose). Ausführungen über die therapeut. Anwendung von Vitamin C. (Klin. Wschr. 15. 190—95. 8/2. 1936. Pécs, Univ., Kinderklinik.) SCHWAIBOLD.

**Irving S. Wright und Alfred Lilienfeld**, *Pharmakologische und therapeutische Eigenschaften von kristallisiertem Vitamin C (Cevitaminsäure)*. Es wurde festgestellt, daß das Prod. bei Kranken mit Magen- u. Darmgeschwür, sowie bei solchen verwendbar ist, die keine Citrusfrüchte vertragen. Ein Zusatz sollte auch bei allen C-armen Diäten vorgenommen werden. Es werden zahlreiche Fälle mit frühem u. subklin. Skorbut beschrieben. Es werden zwei Arten von Patienten gekennzeichnet: solche, deren C-Zufuhr ungenügend ist u. solche, die C auch bei genügender Zufuhr nicht verwerten können. Bei letzteren ist Ascorbinsäure parenteral zuzuführen. (Arch. internal Med. 57. 241—74. Febr. 1936. New York, Cornell Univ. Bellevue Hosp.) SCHWAIBOLD.

**Giulio Buogo**, *Die Bestimmung des Vitamins C in den Nahrungsmitteln (Milch, Citronen und Obst)*. Die von EMMERIE u. VAN EEKELN (C. 1934. II. 3645) angegebene Best. von Ascorbinsäure wird dahin verbessert, daß nach Fällung der Lsg. mit Hg-Acetat das überschüssige Hg im Filtrat mit Zinkpulver (statt H<sub>2</sub>S) entfernt u. dann

das Filtrat mit 0,005-n. Jodlsg., von der 1 ccm 0,44 mg Ascorbinsäure entspricht, titriert wird. Von einigen Früchten u. Fruchtsäften sowie von Milch wird der Ascorbinsäuregeh. bestimmt. (Ann. Chim. applicata 25. 679—84. Dez. 1935. Bari, Univ.) BEHR.

**Marie van Eekelen und Adrianus Emmerie**, *Einige kritische Bemerkungen über die Bestimmung von Ascorbinsäure*. (Vgl. C. 1935. II. 876.) Die Fällung mit Hg-Acetat muß bei  $pH = 5$  ( $CCl_3COOH$ ) ohne Überschuß des Reagens u. unter schnellem Arbeiten durchgeführt werden. Fällung mit Pb-Acetat wird abgelehnt. Die Red. von  $AgNO_3$  durch Organe kann irreführend sein, da andere Verbb. die Red. verhindern können (Cystein, Glutathion u. a.). Die Rk. der Ascorbinsäure mit Wolframsäure wird durch Adrenalin gehemmt, wodurch zu niedrige Werte erhalten werden können. (Biochemical J. 30. 25—27. Jan. 1936. Utrecht, Univ. Lab. Hyg.) SCHWAIBOLD.

**Marion M. Cunningham**, *Der Vitamin-D-Gehalt einiger neuseeländischer Fischöle. Mit einer Bemerkung über die prophylaktische Methode der biologischen Bestimmung*. Lebertran von *Polypriion oxygeneios* hatte den hohen D-Geh. von 2250 internationalen Einheiten in 1 g, *Genypterus blacodes* 500, *Anguilla australis* (Öl vom Gesamttier) 47. Walfischspektran zeigte keine antirachit. Wrkg. (Rattenvers.). Die prophylakt. Methode der D-Best. erwies sich als zuverlässig. (New Zealand J. Sci. Technol. 17. 563—67. Dez. 1935. Wallaceville, Dep. Agric.) SCHWAIB.

**Ottar Rygh**, *Die Nichtidentität von Vitamin D<sub>2</sub> (bestrahltes Ergosterin, Calciferol) und natürlichem Vitamin D von Lebertran*. (Vgl. ENDER, C. 1934. I. 76.) Aus 200 kg Kabeljaulebertran wurden 8 g eines Konzentrates mit  $3 \times 10^6$  internationalen D-Einheiten pro g erhalten. Eine vergleichende Unters. ergab, daß dieses Vitamin D nicht mit Calciferol ident. ist (Unterschiede in der Drehung u. Verh. gegenüber Phthalsäureanhydrid), wahrscheinlich aber ident. mit dem Vitamin D aus Lebertran von *Thunnus thynnus*. (Nature, London 136. 396—97. 1935. Skeyen, Oslo, State Vitamin Inst.) SCHWAIBOLD.

**Edwin T. Wyman, R. Cannon Eley, John W. M. Bunker und Robert S. Harris**, *Ein Vergleich von „Hefemilch“ und bestrahlter Milch bei der Behandlung von kindlicher Rachitis*. 6 Kinder mit akt. Rachitis wurden im Frühjahr 1934 mit 26—32 oz. von bestrahlter (50 STEENBOCK-Einheiten je Quart) oder von Milch nach Hefefütterung der Kühe (60—65 Einheiten je Quart) ernährt u. zeigten alle Rachitisheilung. In ihrer klin. antirachit. Wrkg. bestand zwischen beiden Milcharten kein Unterschied. (New England J. Med. 212. 257—62. 1935. Cambridge, Massachusetts Inst. of Technol.) GD.

**W. H. Sebrell, G. A. Wheeler und D. J. Hunt**, *Der Schwarzzungkrankheit verhütende Wert von sieben Nahrungsmitteln*. An der Verhütung der experimentellen Schwarzzungkrankheit bei Hunden wurde der pellagraverhütende Wert von 7 Nahrungsmitteln geprüft. Kaninchenfleisch, mageres Schweinefleisch u. Huhnkonserven sind gute Quellen für pellagraverhütendes Vitamin. Baumwollsaatmehl ist eine relativ arme Quelle, Trockenbirnen eine befriedigende. Pflaumen u. Rotebeetkonserven enthalten wenig oder nichts von dem Vitamin. (Publ. Health Rep. 50. 1333—41. 1935.) GD.

**Leone N. Farrell**, *Der Einfluß von Inosit, Bios II A und Bios II B auf die Vermehrung von zwölf Hefearten. Ein neuer Bestandteil von Bios*. (Vgl. C. 1932. I. 3454.) Zwei Arten waren indifferent gegenüber Inosit, zwei Arten gediehen nur bei Zusatz eines neuen Bestandteiles von Bios, alle übrigen lieferten nur in Ggw. der drei genannten Faktoren gute Ernten; hierbei gedieh aber eine weitere Art (*Saccharosporaspora valbyensis*) nicht, sondern nur nach Zusatz von Tomatensaft; auch bei anderen Arten wird durch diesen die Ernte noch vergrößert. Der neue Faktor (Bios V) ist auch in Würze, Hefeinfusion u. Citronensaft enthalten; er ist nicht mit Ascorbinsäure ident., weist aber einige ähnliche chem. Eigg. auf. (Trans. Roy. Soc. Canada. Sect. III. [3] 29. 167—73. 1935.) SCHWAIBOLD.

**W. Lash Miller**, *Wildiers Bios*. Bios II A. Synthet. Oxyaminobuttersäure kann die aus Tomatensaft isolierte Verb. nicht ersetzen (Hefewachstum). Ähnlich zusammengesetzte zweibas. Aminosäuren hatten ebenfalls keine entsprechende Wrkg. Bios II B. Der wirksame Stoff kann mit Hg-Acetat oder Aceton gefällt werden. Außer diesem, Inosit u. der Oxyaminobuttersäure muß auch l-Leucin für gutes Hefewachstum zugesetzt werden. Bios besteht also wenigstens aus diesen vier Faktoren. Kurze Angaben über die Wrkg. des Faktors Bios V (Ausfällung aus Tomatensaft mit Tannin). (Trans. Roy. Soc. Canada. Sect. III. [3] 29. 163—65. 1935.) SCHWAIBOLD.

**Kongo Kodera**, *Studien über den Einfluß der Einatmung von Sauerstoff, sowie von kohlenstoffreicher bzw. sauerstoffarmer Luft auf den Energieumsatz und den intermediären Kohlehydratstoffwechsel*. IV. Mitt. *Beeinflussung der Verteilung der Milchsäure zwischen*

*Plasma und Erythrocyten.* Im Kaninchenblut beträgt normalerweise das Verhältnis des Milchsäuregeh. im Plasma zu dem in den Erythrocyten 1,76. Nach 30-minütiger Einatmung von Luft mit 7—10% CO<sub>2</sub> nimmt die Milchsäure im Plasma erheblich ab, während sie sich in den Erythrocyten wenig verändert. Nach 30 Min. langer Einatmung von Luft mit 8—10% O<sub>2</sub> wird die Milchsäure sowohl im Plasma wie in den Erythrocyten erheblich vermehrt u. zwar stärker in letzteren, so daß der Wert fast gleich groß wie im Plasma wird. Im ersten Vers. wandert also die Milchsäure von den Erythrocyten sicher nicht ins Plasma, während sie im zweiten Vers. mit Leichtigkeit in die Erythrocyten eindringt. (Tohoku J. exp. Med. **23**. 415—24. 1934. Sendai, Tohoku Univ., Med. Klin. Prof. Dr. T. KATO. [Orig.: deutsch.] JOS. SCHMIDT.)

**Kongo Kōdera**, *Studien über den Einfluß der Einatmung von Sauerstoff sowie von kohlen säurereicher bzw. sauerstoffarmer Luft auf den Energie- und intermediären Kohlenhydratumsatz.* V. Mitt. *Beeinflussung der Milchsäuresynthese bei nierenezstirpierten Tieren.* (IV. Mitt. vgl. vorst. Ref.) 1. Bei Atmung von reinem Sauerstoff: Der Milchsäurespiegel der nephrektomierten Tiere (Kaninchen) zeigt nach 2 Stdn. einen erheblich höheren Wert als bei normalen. Der Sauerstoffverbrauch ist geringer. Blut-CO<sub>2</sub> u. Blutmilchsäure werden wenig beeinflusst. Nach Milchsäureinjektion geht der erhöhte Blutmilchsäurewert nicht ganz zur Norm zurück wie bei normalen Tieren. 2. Einatmung von Luft mit 5—10% CO<sub>2</sub>: Bei nephrektomierten Tieren nimmt das Blut-CO<sub>2</sub> rascher zu, die Blutmilchsäure langsamer ab, der O<sub>2</sub>-Verbrauch ist geringer als bei normalen Tieren. Der Rückgang der Blutmilchsäure nach Lactatinjektion erfolgt wesentlich langsamer als bei n. Tieren, ebenso der Rückgang des dadurch vermehrten O<sub>2</sub>-Verbrauchs u. die Abnahme des Blut-CO<sub>2</sub> auf die Norm. 3. Einatmung von Luft mit weniger als 10% O<sub>2</sub>: Blut-CO<sub>2</sub> zeigt keinen Unterschied zu n. Tieren, dagegen nimmt die Blutmilchsäure rascher zu, der O<sub>2</sub>-Verbrauch ist geringer. Nach Milchsäureinjektion wird der n. Wert der Blutmilchsäure nur langsam wieder erreicht. Der O<sub>2</sub>-Verbrauch nimmt etwas zu. Blut-CO<sub>2</sub> wird wenig beeinflusst. (Tohoku J. exp. Med. **24**. 21—36. 1934. Sendai, Tohoku Univ., Med. Klin. von Prof. Dr. T. KATO. [Orig.: deutsch.] JOS. SCHMIDT.)

**Allan Winter Rowe**, *Der Stoffwechsel der Galaktose.* VII. *Der Einfluß bestehender endokriner Störungen auf die Toleranz.* (Amer. J. med. Sci. **190**. 701—08. Nov. 1935.) BOMSKOV.

**Fr. Chrometzka**, *Purinstoffwechseluntersuchungen am Hund. Die Stoffwechselwirkung bestimmter reticulo-endothel aktiver Substanzen.* Beim purinstoffwechsel labilen Hunde wird durch Blockierung des retikulo-endothelialen Zellsystems mittels Tusche die Oxydation der Harnsäure zu Allantoin merklich geschwächt. Während durch Erhöhung des Stoffwechsels durch Pyrufer am purinstoffwechsel labilen Hunde keine Veränderung der Ausscheidung von Harnsäure, Purinbasen, Oxyharnsäure erzielt werden kann, wirken chemo-therapeut. Substanzen, denen eine indirekte Wrkg. zugeschrieben werden muß, deutlich auf den Purinstoffwechsel. Neosalvarsan erhöht die Ausscheidung der Purinbasen zu direkt abnormen Werten, auch die Harnsäure- u. Oxyharnsäureausscheidung ist erhöht. Mit Tusche kombiniert, werden Ausscheidungen von 300 mg Harnsäure pro die erreicht, Werte also, die beim Hunde noch nie beobachtet wurden; dabei blieb die Allantoinausfuhr bestehen, so daß die Harnsäureausscheidung jene des Allantoins weit übertraf. Auch Prontosil, das Sepsismittel, steigert die Harnsäureausscheidung um 100%, während die Allantoinausscheidung sinkt. Analog verhält sich Atebrin, das Malariaheilmittel, das mit Tusche kombiniert, besonders deutliche Effekte ergibt. (Z. ges. exp. Med. **97**. 645—52. 15/1. 1936. Kiel, Med. Klinik.) OESTERLIN.

**Robert Eugene Johnson**, *α-Glycerinphosphorsäure und Gehirnstoffwechsel.* (Vgl. PETERS u. THOMPSON, C. 1934. II. 1800.) Verss. in vitro an Gewebe von n. Tauben mit verschiedenen Substraten in RINGER-Lsg., gepuffert mit Kaliumphosphat. Der aerob. Abbau von α-Glycerophosphat wird durch Zusatz von Na-Lactat nicht beeinflusst, durch Pyrophosphat dagegen beschleunigt; brenztraubensaures Na ist ohne Einfluß (aerob. u. anaerob.), mit oder ohne Zusatz von Pyrophosphat. Das EMBDEN-MEYERHOF-Schema trifft demnach für Taubenhirn nicht zu. Unter aerob. Bedingungen entstehen aus α-Glycerophosphat reduzierende Stoffe; das 2,4-Dinitrophenylbishydrazon des Methylglyoxals u. das Hydrazon einer Verb. mit wahrscheinlich 6 C-Atomen wurde erhalten. Es erscheint demnach die oxydative Bldg. einer Verb. mit 6 C-Atomen aus α-Glycerophosphat möglich. (Biochemical J. **30**. 33—42. Jan. 1936. Oxford, Dep. Biochem.) SCHWAIBOLD.



- F. Rathery, *Maladies de la Nutrition*. Paris: Masson et Cie. 1936. (174 S.) 22 fr.
- Erich Schneider und Ernst Widmann, *Der Eiter im Bilde der Entzündung*. Sein Herkommen u. s. Wrkg. im Abwehrkampf. Stuttgart: Enke 1936. (VIII, 199 S.) 8°. M. 10.—. Lw. M. 11.60.
- Friedrich Wolter, *Die Entstehungsursachen der Haffkrankheit in dem Zeitraum von 1924 bis 1933 vom epidemiologischen Standpunkt*. Stuttgart-Leipzig: Hippokrates-Verl. 1936. (56 S.) gr. 8°. = Kleine Hippokrates-Bücherei Bd. 7. M. 4.50.
- Evans' Recent advances in physiology. 5th ed. Rev. by W. H. Newton. London: Churchill 1936. (512 S.) 15 s.

## Eg. Pharmakologie. Toxikologie. Hygiene.

- Hans Lodenkämper, *Die adsorptive Wirkung des kolloidalen Aluminiumhydroxyds*. Zur Neutralisation der Salzsäure des Magens bei Hyperacidität wird seit einiger Zeit kolloides Aluminiumhydroxyd benützt. Die Wrkg. besteht nicht in einer chem. Neutralisation, sondern in einem adsorptiv verlaufenden Vorgang. Z. B. läßt sich schon adsorptiv gebundene Salzsäure durch capillarakt. Stoffe, wie Acetylsalicylsäure, wieder verdrängen. (Z. ges. exp. Med. 97. 708—14. 15/1. 1936. Hamburg-Eppendorf u. Kaiser-Wilhelm-Institut Berlin-Dahlem.) OESTERLIN.
- George B. Roth und Phoebe J. Crittenden, *Wirkung der Sulfate des Magnesiums und Natriums auf die gastro-intestinale Aktivität*. (Proc. Soc. exp. Biol. Med. 82. 91—94. 1934. Univ. Washington, Dept. Pharmacol.) BOMSKOV.
- Paul H. Harmon und Edmund Andrews, *Wirkung von Histamin und Alkohol auf die Säuresekretion des Magens bei postoperativen Fällen*. (Proc. Soc. exp. Biol. Med. 32. 39—40. 1934. Univ. Chicago, Dep. Surg.) BOMSKOV.
- H. Gremels und F. Zinnitz, *Über den Potentialwirkungscharakter des Acetylcholins*. Dauerinfusion von Acetylcholin verursacht bei Katzen eine Dauerensenkung des Blutdruckes, was auf den Potentialwirkungscharakter des Acetylcholins hinweist. Diese Dauerwrkg. tritt bei Acetylcholinmengen über 0,5  $\gamma$ /Min. ein. Die Maximalwrkg. einer Einzelinjektion u. die der entsprechenden Dauerinfusion sind gleich groß. (Naunyn-Schmiedebergs Arch. exp. Pathol. Pharmacol. 179. 229—33. 1935. München, Univ., Pharmacol. Inst.) MAHN.
- Fred Stenn, *Über ätiologische Beziehungen zwischen Amidopyrin und Agranulocytose*. (J. Lab. clin. Med. 20. 1150—52. 1935.) BOMSKOV.
- V. L. Bolton, *Eine Laboratoriumsstudie über die Beziehung von Amidopyrin, Barbital, Phenylhydrazin und Benzol zur Agranulocytose*. (J. Lab. clin. Med. 20. 1199 bis 1203. 1935.) BOMSKOV.
- Knud Bröchner-Mortensen, *Amidopyrin und Agranulozytose*. (Acta med. scand. 86. 396—406. 1935. Rigshospitalet Kopenhagen.) BOMSKOV.
- Hilding Berglund und Björn Sundh, *Die Wirkung von Salyrgan, Theophyllin und Coffein auf die Diurese, Glomerularfiltration und Proteinurie*. (Acta med. scand. 86. 216—32. 1935. Stockholm, St. Eriks Hospital.) BOMSKOV.
- F. C. Mac Intosh und H. E. Rawlinson, *Die Wirkung von Atropin auf die erhöhte Speichelsekretion der Katze*. (Quart. J. exp. Physiol. 25. 199—205. 1935. Montreal, Physiol. Dept.) BOMSKOV.
- Hans M. Schumacher, *Über Koffeinausscheidung in der Frauenmilch*. Es wurde der Kaffeingeh. der Frauenmilch bei Ammen bestimmt, nachdem diese Bohnenkaffee u. vergleichsweise koffeinfreien Kaffee (Kaffee Hag) getrunken hatten. Die in die Frauenmilch ausgeschiedenen Kaffeemengen schwankten zwischen 0,58—3,26%, der mit dem Kaffeetrunk zugeführten Kaffeemengen. Diese Ausscheidung erfolgt nicht gleichmäßig, sie ist bei verschiedenen Individuen u. zu verschiedenen Zeiten unterschiedlich. Nach Genuß von Kaffee Hag erfolgte keine Koffeinausscheidung in die Frauenmilch. Bei einer Vers.-Person wurde gleichzeitig die Kaffeinausscheidung im Urin verfolgt, sie betrug insgesamt 10,09—13,71% des mit dem Getränk zugeführten Kaffees. (Med. Welt 10. 408—11. 21/3. 1936. Düsseldorf, Med. Akad.) FRANK.
- L. König, *Zur Therapie spastischer Zustände mit Pathosan*. Pathosan (standardisierte Tropaaalkaloide, Papaverin u. Dimethylaminophenazin) entfaltet sehr gute Wrkg. bei Spasmen verschiedenster Art des Magendarmtraktes, der Bronchialmuskulatur u. bei funktionellen Gefäßspasmen. (Therap. d. Gegenwart 77. 141—42. März 1936. Berlin-Charlottenburg.) FRANK.
- G. Lepel, *Über Folinerin*. Klin. Bericht über Erfahrungen mit Folinerin (Herst. SCHERING-KAHLBAUM, Berlin), einem aus einheim. u. ausländ. Oleanderblättern gewonnenem Glucosid. Bzgl. rascher Wrkg. u. guter Resorption zeigt Folinerin stro-

phanthinähnliche Wrkg., es scheint dem Digitalis überlegen zu sein. (Münch. med. Wschr. 83. 477—79. 20/3. 1936. München, II. Med. Klinik.) FRANK.

**Fritz Handke**, *Erfahrungen mit Pantocain als Schleimhautanästhetikum und seine Anwendung in der Rhinolaryngologie*. Pantocain, in 2<sup>o</sup>/<sub>10</sub>ig. Lsg. mit Suprareninzusatz, ersetzt als Schleimhautanästheticum vollkommen das früher in der Rhinolaryngologie unentbehrliche Cocain. (Schmerz. Narkose, Anaesthesie 8. 186—88. Febr. 1936. Berlin, Charité.) FRANK.

**Hans Högl**, *Dysmenural in der Gynäkologie*. Dysmenural (Herst. UZARA-GES.) enthält Uzara u. Dimethylaminophenazon. Mit Uzara werden die Gesamtglykoside der Wurzelknollen eines zur Familie der Asklepiadazeen gehörenden Halbstrauches, Complocarpus, bezeichnet. Mit dem Präparat, in Tablettenform, ließen sich schwere dysmenorrhische Beschwerden bekämpfen. (Wien. med. Wschr. 86. 332. 21/3. 1936. Wien, Brigittaspital.) FRANK.

**Kenneth M. Heard**, *Avertin in der Schilddrüsenchirurgie*. 60 aufeinanderfolgende Fälle. (Canad. med. Ass. J. 33. 395—400. 1935.) BOMSKOV.

**Paul D. Harwood**, *Wirkung einiger physiologischer Faktoren bei der in vitro-Auswertung der Wurmmittel*. (Proc. Soc. exp. Biol. Med. 32. 131—33. 1934. Nashville, Dept. Pharmacol.) BOMSKOV.

**Wm. H. Olmsted, George Curtis und O. K. Timm**, *Ursache der abführenden Wirkung beim Menschen durch Fütterung von Kleie, Pentosan und Cellulose*. (Proc. Soc. exp. Biol. Med. 32. 141—42. 1934. St. Louis, Univ.) BOMSKOV.

**Hermann Becker**, *Der Einfluß von Katalysin und Sauerstoff auf periodisches Atmen*. Katalysin (Herst. DR. GEORG HENNING, Berlin-Tempelhof), ein Farbstoff aus der Reihe der Thiazine, ist auf Grund seines physiol. günstig gelegenen Redoxpotentials von 62 Millivolt bei  $pH = 7,0$  geeignet, die Oxydationsverhältnisse in der Zelle katalyt. zu beschleunigen. Intravenöse Injektionen von Katalysin wirkten ähnlich wie Zufuhr von reinem  $O_2$ , bei Kranken mit CHEYNE-STOKESchem Atmen trat gleichmäßige Atmung ein. (Med. Welt 10. 411—13. 21/3. 1936. Berlin, Univ., IV. Med. Klin.) FK.

**Horst Scherf**, *Über Erfahrungen bei der Behandlung von Pneumonie und Grippe mit Chinin-Calcium*. Chinin-Calcium (SANDOZ), 0,6 g Chiningluconat + 0,09 g Ca in 10 ccm, erwies sich als geeignetes Behandlungsmittel bei Pneumonien u. grippösen Zuständen. (Zbl. inn. Med. 57. 129—38. 22/2. 1936. München, I. Med. Klinik.) FK.

**Julian Johnson und Lewis H. Hitzrot**, *Caesium-Tetraiodphenolphthalein, ein neues Salz für Gallenblasensichtbarmachung*. Als neues cholecystograph. Salz wurde durch Ersatz des Na im Na-Tetraiodphenolphthalein durch Cs das Cs-Tetraiodphenolphthalein hergestellt. Nach Laboratoriumsverss. (Hunde) ist die Cs-Verb. weniger tox. als die Na-Verb. Bei der Röntgenaufnahme der n. Gallenblase (Hunde) war bei intravenöser Anwendung im Vergleich zur Na-Verb. eine geringere Menge an Cs-Verb. notwendig. Auch im klin. Vers. zeigte die Cs-Verb. eine geringere Toxizität. Für die Röntgenaufnahme waren im Vergleich mit Jodeikon oder Isojodeikon je nach der Verabreichungsart geringe oder etwa gleich starke Dosen an Cs-Verb. anzuwenden. (J. Pharmacol. exp. Therapeutics 54. 358—66. 1935. Philadelphia, Univ. Pennsylvania Hosp. Labor. Surgic. Res., Surgic. Clin. a. Gastro-Intestinal sections Med. School.) MAHN.

**W. J. Mosstowitsch**, *Bleivergiftung*. Übersicht über Entstehung, Verhütung, Symptome u. Therapie. (Nichteisenmetalle [russ.: Zvetnye Metally] 10. Nr. 6. 145—48. 1935.) JUNGER.

**W. Engelhardt und W. Meerkamp**, *Gibt es isoliert auftretende Schädigungen der Haut durch Blei oder seine Verbindungen?* Der negative Ausfall von Vff. angestellten Hautprüfungen mit gesätt. Lsgg. Pb-haltiger Verb. spricht gegen die Wahrscheinlichkeit einer obligaten hautschädigenden Wrkg. Die Möglichkeit einer Sensibilisierung der Hautdecke durch resorbierbare Pb-Verbb. muß zugegeben werden, die Wahrscheinlichkeit ist jedoch außerordentlich gering. (Dermatol. Wschr. 102. 254—60. 29/2. 1936. Düsseldorf, Med. Akademie.) FRANK.

**G. F. Haenisch**, *Über die Bleivergiftung bei Steckschuß*. An den Folgen eines Steckschusses erkrankte ein Patient, nachdem er jahrzehntelang frei von Beschwerden geblieben war, an einer schweren Pb-Vergiftung. Nach 22 Jahren erschien die Pb-Kugel im Röntgenbild grob deformiert, in zahlreiche Stücke zerfallen u. von einer Pb-haltigen Schmiere umgeben. In den operativ entfernten verfärbten Gewebsteilen konnten spektroskop. ungewöhnlich große Mengen Pb nachgewiesen werden. Trotz schwerer Pb-Koliken, Gelenkschmerzen u. zerebraler Erscheinungen bestanden kein Bleisaum, keine basophile Tüpfelung der Erythrocyten u. keine Porphyrie. Der Tod erfolgte in

einem akut einsetzenden Anfall von Bewußtlosigkeit unter schweren meningit. Erscheinungen. 3 Abb. (Fortschr. Röntgenstrahlen 53. 484—89. März 1936. Hamburg.) FRANK.

**F. Koch**, *Über Kohlenoxydvergiftung*. Übersichtsreferat. (Med. Welt 10. 405 bis 408. 21/3. 1936. Tübingen, Univ., Med. Klinik.) FRANK.

**Arch E. Cole**, *Die Toxizität von Methylmercaptan für Süßwasserfische*. Fische verschiedener Arten wurden schwachen Methylmercaptanlsgg. in Salzwasser ausgesetzt u. die tox. Einw. auf die Fische studiert. Bereits Lsgg. von 0,5: 1 000 000 wirken tox. Die Wrkg. des Methylmercaptans auf Fische gleicht also der auf Säugetiere (Einw. auf das Zentralnervensystem, tödlicher Verlauf durch Paralyse der respirator. Muskulatur). (J. Pharmacol. exp. Therapeutics 54. 448—53. 1935. Louisville, Dep. Anatom., School Med., Univ. u. Wisconsin State Board of Health.) MAHN.

**Hans-Joachim von Brandis**, *Vergleichende Untersuchungen über die Toxizität des Vinethens*. Die Toxizität des Vinethens wurde an einer größeren Vers.-Reihe (Mäuse) untersucht. Die Befunde wurden mit denen verglichen, die in einer früheren Arbeit mit Diäthyläther erhalten worden waren. Die Sektion der gestorbenen Tiere ergab keinen besonderen Befund. Die Ursache der beobachteten Spättodesfälle blieb ungeklärt. (Schmerz, Narkose, Anaesthesio 8. 84—90. Okt. 1935. Freiburg i. Br., Chirurg. Univ.-Klin.) MAHN.

[russ.] **M. A. Charitonow, S. A. Kaufman, M. S. Brashnik und A. M. Rotmisstrowa**, Die Verb. des Silbers u. ihre ammoniakal. Lösungen in der Medizin nach der Theorie von Dr. P. E. Jermolajew. Moskau: I. mosk. med. isd. 1936. (44 S.) Rbl. 1.25.

## F. Pharmazie. Desinfektion.

**Johannes Arends und Walter Peippelmann**, *Tabletten in der Rezeptur*. Anleitung zur Herst. — Einzelschriften. (Dtsch. Apotheker-Ztg. 51. 149—53. 29/1. 1936. Chemnitz, Elisabethapothek.) DEGNER.

**M. B. Schwarzmann**, *Untersuchung über die rationellen Massen zur Herstellung von Pillen*. Vf. bespricht die Herst. von guten Pillenmassen aus Gemischen von Kartoffelmelasse (Sirup), pulverförmiger Trockenhefe u. trockenem Hefextrakt oder aus Lakritzenwurzel, Althacapulver u. Lakritzextrakt. Letzte Mischung ergibt eine Pillenmasse, welche sehr gut zerfällt. (Pharmaz. J. [ukrain.: Farmazewtitschni Shurnal] 8. 175—78. 1935.) V. FÜNER.

**T. Q. Chou und J. H. Chu**, *Die Inhaltsstoffe der chinesischen Arzneipflanze Hsi-Hsin (Asarum Sieboldi Miq.)*. Aus der genannten Aristolochiacee, deren Wurzeln in China an Stelle der Ephedra arzneilich verwendet werden, gewonnen Vf. 2,75% (bezogen auf lufttrockne Pflanze) opt.-inakt. äth. Öl, D.<sup>12</sup> 1,0308, n<sub>D</sub><sup>25</sup> 1,5212, SZ. 1,44. VZ. 21,89, nach Acetylierung 39,51, u. darin: wenig nicht weiter untersuchte organ. Säure, das Phenol u. das Keton von KAKU u. KONDO (C. 1931. I. 2548), Pinen u. Methyleugenol. Im Chlf.-Auszuge des mit W.-Dampf nicht flüchtigen Anteiles des benzol. Auszuges der Pflanze eine gut krystallisierende, neutrale Verb. C<sub>10</sub>H<sub>8</sub>O<sub>3</sub>, F. 124°. [α]<sub>D</sub><sup>20</sup> —130°, ll. in Bzl. u. Chlf., weniger l. in A., Ä., Aceton, unl. in W., verd. Säuren u. Laugen, keine Rkk. mit Eg.-Anhydrid oder Phenylhydrazin, keine CH<sub>3</sub>O-Gruppe. (Chin. J. Physiol. 9. 261—66. 1935. Peiping, Nat. Acad. u. Sino-French Univ.) DEGNER.

**Josef Babička und Alois Řidký**, *Gegenwart von Mikroorganismen in der Droge Folia Althaeae*. In Folia Althaeae wurden verschiedene Mikroben gefunden, u. zwar mehr grampositive als gramnegative. Sie verursachen Zuckergär., am schwächsten von Saccharose u. Lactose, am stärksten von Fructose, Galaktose, Glucose u. Maltose. (Časopis českoslov. Lékárnictva 16. 3—11. 1936.) SCHÖNFELD.

**Auguste Lumière**, *Die Humoralmedizin und die Chemie*. Es wird eine auf der Kolloidlehre begründete Neo-Humoralpathologie entwickelt. Von den wenigen bekannten, sämtlich empir. gefundenen Mitteln zur Erhöhung der Stabilität des kolloiden Zustandes der Körpersäfte bewährte sich das vom Vf. vorgeschlagene MgS<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. (Quatorz. Congr. Chim. ind. Paris 1934. Commun. 2. 15 Seiten. 1935.) DEGNER.

**Auguste Lumière und Félix Perrin**, *Die Metallderivate des Natriumthioäthansulfonates in der Therapie*. Verb. vom Typ Na·SO<sub>3</sub>·CH<sub>3</sub>·CH<sub>2</sub>·S·Me (Me = Au, Bi, Hg, Sb oder andere Schwermetalle) wurden dargestellt nach CH<sub>2</sub>Br·CH<sub>2</sub>Br + Na<sub>2</sub>SO<sub>3</sub> → CH<sub>2</sub>Br·CH<sub>2</sub>SO<sub>3</sub>Na + NaHS → HS·CH<sub>2</sub>·CH<sub>2</sub>SO<sub>3</sub>Na u. Einw. dieses Mercaptans auf AuCl<sub>3</sub>, Bi(OH)<sub>3</sub>, gelbes HgO, Sb(OH)<sub>3</sub> oder andere gefällte Schwermetalloxyde. Die Bi-Verb. ist nur l. im Überschuß des Mercaptans, sämtliche andere Verb. in W., alle sind unl. in organ. Lösungsm. Die 5%ig. Lsg. der Au-Verb. wird subcutan u. intra-

musculär leicht resorbiert u. reizlos u. intravenös chockfrei vertragen. Sie ist weniger tox. als die meisten anderen Au-Thioverbb. (Quatorz. Congr. Chim. ind. Paris 1934. Commun. 2. 3 Seiten. 1935.)  
DEGNER.

**P. van der Wielen**, *Bereitung einer sterilen Natriumferripyrophosphatlösung, die 0,55% Eisen enthält.* Verf. zur Herst. einer sterilen 5-fach konz. LERASSCHEN Lsg.: 50 g durch  $\frac{1}{2}$ -std. Kochen steriles W. u. 4 g  $\frac{1}{2}$  Stde. bei 100° sterilisierte  $\text{FeCl}_3$ -Lsg. (mit 15% Fe) mischen (I), 9 g Na-Pyrophosphat in 50 cem W. gel. u. filtriert  $\frac{1}{2}$  Stde. bei 100° sterilisieren (II), i. k. asept. in Anteilen nach jedesmaliger Auflösung des Nd. zu II (50° w.) mischen, event. asept. filtern. Eigg. des Prod.: 0,55% weder ion. noch kolloid.  $\text{Fe}^{\text{III}}$ ,  $\text{pH} = 6,7$ . (Pharmac. Weekbl. 73. 61—62. 18/1. 1936.)  
DEGNER.

**J. B. Lang**, *Bemerkungen zur Pharm. Helv. V. Unquentum Belladonnae.* Die Kritik SEILERS (C. 1936. I. 1917) am Herst.-Verf. des Schweizer. A.-B. ist unbegründet. Die Herst. — auch von Unguentum kalii iodati — ist ohne Kniff möglich, wenn das verwendete Oleum Arachidis hydrogenatum den Anforderungen des A.-B. entspricht. (Schweiz. Apotheker-Ztg. 74. 18—19. 11/1. 1936.)  
DEGNER.

**H. Berry**, *Die Stabilität wässeriger Lösungen von Ouabain und k-Strophanthin.* Es wurden die Wirkungsverluste beobachtet, die bei den verschiedensten Lsgg. dieser Glucoside nach verschieden langen Zeiten des Erhitzens in verschlossenen Ampullen bzw. des Aufbewahrens u. Sterilisierens eintraten. Einzelheiten im Original. (Quart. J. Pharmac. Pharmacol. 8. 464—71. 1935. Coll. Pharmac. Soc.)  
DEGNER.

**R. F. Corran** und **F. E. Rymill**, *Die Einwirkung heißer Lösungsmittel auf Mutterkorn; mit einer Anmerkung über den Einfluß der Lagerung auf die Wirksamkeit von Mutterkorn.* Bei Entfettung mit k. PAe. behält die Droge noch 1—10% Fett. Sd. PAe. ist wirksamer. Die Alkaloide bleiben auch hierbei ungel. Sd. A., sd. Bzl., sd. Di- u. Trichloräthylen lösen auch fast die gesamten Alkaloide. Diese bleiben dabei unzers. u. können mit 1%ig. wss. Weinsäurelsg. unbeschädigt herausgeschüttelt werden. — Gepulvertes Mutterkorn bewahrt unentfettet, entfettet u. in Form der „Ergota praeeparata B. P.“ seinen Alkaloidgeh. fast unverändert über 1—1,5 Jahr. (Quart. J. Pharmac. Pharmacol. 8. 337—39. 1935. Runcorn, Evans Biol. Inst.)  
DEGNER.

**Erich Herrmann**, *Die zur Behandlung des Hustens angewandten Arzneistoffe.* Übersicht über Zus. u. Wrkg.-Weise zahlreicher Hustenmittel. (Dtsch. Apotheker-Ztg. 51. 4—8. 4/1. 1936. Dresden.)  
DEGNER.

**K. Gauckler**, *Botanisch-pharmakognostische Untersuchungen über die Drogen eines südamerikanischen Heilmittels bei Schlangenbiß.* Die 4 Ausgangsdrogen eines als Mittel gegen Schlangenbiß u. Fieber bei der Bevölkerung des nördlichen Südamerika beliebten Extraktes wurden durch pharmakognost. u. botan. Unters. identifiziert: Stammteile von Aristolochia pandurata JACQ., maxima L. u. ringens VAHL u. Kotyledonen von Simaba Cedron PLANCH. (Arch. Pharmaz. Ber. dtsh. pharmaz. Ges. 273. 497 bis 507. Dez. 1935. Erlangen, Univ.)  
DEGNER.

**Radim Uzel**, *Jodbestimmung in jodiertem Pepton.* Jod wurde in Jodpepton argentometr. mit Cinchoninwismutnitrals als Indicator (vgl. C. 1934. I. 3088) u. potentiometr. bestimmt. Die Bestst. durch direkte Titration u. nach Versuchen in alkal. Medium ergaben keinerlei Unterschiede. Die untersuchten Handelspräpp. enthielten 3,81—4,82% Jod, ein Präparat (Jodogran) 1,33%. (Časopis českoslov. Lékárnictva 16. 1—3. 1936. Prag, Karls-Univ.)  
SCHÖNFELD.

**D. S. Belenitzkaja**, *Quantitative Bestimmung von Magnesium in Arzneimittelgemischen.* Auf Grund der vergleichenden Unters. der volumetr. Bestst. von Mg in Arzneimitteln nach den Methoden von KNÖFLER (Fällung mit Überschuß von NaOH u. Rücktitration mit HCl), BERG u. GLOMAND (Oxychinolinmethode) u. BULLI u. FERNANDES (gelbes Blutlaugensalz) gibt der Vf. der ersten Methode wegen ihrer Billigkeit den Vorzug; die Resultate, welche bei Zugabe von NaCl (zur Verdrängung von  $\text{CO}_2$  u. Verhinderung weiterer  $\text{CO}_2$ -Aufnahme) erhalten werden, stimmen mit den Resultaten der Oxychinolinmethode gut überein. (Pharmaz. J. [ukrain.: Farmazewitschnii Shurnal] 8. 76—78. 1935.)  
V. FÜNER.

**S. Wetherell**, *Die Bestimmung des Bleis in seinen offizinellen Verbindungen und Zubereitungen.* Die Pb-Geh.-Best.-Verf. der B. P. sind ungenau (vgl. C. 1935. I. 929). Es werden Verf. empfohlen: 1. Für starke Pb-Acetal lsg. u. für Pb-Acetat. — 2. Für PbO das der U. S. P. X. — 3. Für Pb-Zäpfchen mit Opium (0,2 g Pb-Acetat, 0,067 g Opium, Cacaoöl ad 1 g). — 4. Für Pb-Pflaster. Genau Beschreibung im Original. (Quart. J. Pharmac. Pharmacol. 8. 453—63. 1935. Manchester, Univ.)  
DEGNER.

**D. B. Iochelsson**, *Quantitative Bestimmung von Urotropin in Arzneimittelgemischen*. Zur Best. von Urotropin in Arzneimittelgemischen wird folgendes Verf. vom Vf. vorgeschlagen: 0,5 g Urotropin werden im 100-cem-Meßkolben gel., 10 cem der Lsg. in den KJELDAHL-Zersetzungs Kolben gebracht, mit 0,3 cem chem. reiner  $H_2SO_4$  (D. 1,84) versetzt u. bis zur Entfärbung der Lsg. erhitzt (bei Arzneimittelgemischen werden 0,5 cem Säuren u. 1—2 cem 3 $^{0}/_{10}$ ig.  $H_2O_2$ -Lsg. angewandt); nach dem Abkühlen wird die Lsg. in einen Erlenmeyerkolben überspült, mit W. verd., mit 1 Tropfen Methylnol versetzt u. mit 5 $^{0}/_{10}$ ig. NaOH-Lsg. bis zur Gelbfärbung tropfenweise neutralisiert, dann werden 0,2 cem 0,5 $^{0}/_{10}$ ig. Phenolphthaleinslg. zugegeben u. mit 0,1-n. NaOH-Lsg. genau bis zum Umschlag neutralisiert. Zur so neutralisierten Lsg. werden 10 cem neutrale Formalinslg. (Phenolphthalein) zugegeben u. die frei werdende Säure mit 0,1-n. NaOH-Lsg. titriert. Die Methode ergibt gute Übereinstimmung mit der Best. von KJELDAHL u. dauert nur 25—30 Min. (Pharmaz. J. [ukrain.: Farmazewitschnii Shurnal] 8. 172—75. 1935.) v. FÜNER.

**R. Dietzel und W. Paul**, *Zur Aminometrie der Alkaloide. I. Aminometrische Bestimmung in wasserfreier chloroformischer Lösung*. Aconitin, Atropin, Brucin, Chinin, Cinchonin, Cocain, Hyoscyamin, Kodein, Narcotin, Papaverin, Strychnin u. Veratrin u. Chinarrinde, -tinktur, -fluidextrakt u. -extrakt, Granatrinde, Ipecacuanhawurzel u. -tinktur, Strychnosextrakt u. -tinktur, Belladonna- u. Hyoscyamusextrakt, Hydrastisrhizom u. -extrakt u. — in Anlehnung an ein Verf. von SCHLEMMER u. WIRTH (Diss. München 1934) — Secale cornutum lassen sich aminomet. nach VORLÄNDER (C. 1934. I. 1844) mit 0,05-n. p-Toluolsulfosäure-Chlf.-Lsg. in Ggw. von 5 Tropfen 0,05 $^{0}/_{10}$ ig. Dimethylaminoazobenzol-Chlf.-Lsg. titrieren. Bei den genannten Zubereitungen hat die Isolierung der Alkaloide etwas abweichend vom D. A.-B. VI zu erfolgen. Einzelheiten dieser Abweichungen im Original. Nicht geeignet ist die Aminometrie für Coffein, Colechicin, Morphin, Nicotin, Piperin, Theobromin u. Theophyllin. (Arch. Pharmaz. Ber. dtsh. pharmaz. Ges. 273. 507—15. Dez. 1935. Erlangen, Univ.) DEGN.

**A. J. Milstein und L. Shuchowitzkaja**, *Prüfung der Verfahren zur Bestimmung von Morphin in Opium nach Rusting*. Die Best. von Morphin nach RUSTING (C. 1932. II. 1043) in Opiumtinkturen wurde geprüft u. zur Anwendung auch als Mikromethode empfohlen. (Pharmaz. J. [ukrain.: Farmazewitschnii Shurnal] 8. 179—80. 1935.) v. FÜNER.

**Leopold Fuchs und Anni Kampitsch**, *Die quantitative, spektrographische Bestimmung des Chinins und Cinchonins in Gemischen dieser beiden Alkaloide*. Lsgg. von Mischungen des Chinins u. Cinchonins in 0,1-n.  $H_2SO_4$  folgen dem LAMBERT-BEER'schen Gesetze. Der Geh. an beiden Alkaloiden kann in ihren Mischungen unter Verwendung von nur wenigen mg Substanz absorptionspektrograph. ohne weiteres schnell bestimmt werden. Kurven, Tabellen u. Diagramme der Chinin-Cinchoninprocente für  $\lambda$  235, 251, 313 u. 347  $\mu$  im Original. — Die nicht befriedigenden Befunde von VAN ARKEL u. VAN DER WIELEN (C. 1936. I. 590) sind wahrscheinlich auf das Lösungsm. zurückzuführen. (Sci. pharmaceutica 6. 125—32. 1935. Beil. zu Pharmaz. Presse. Wien, Univ.) DEGNER.

**M. I. Schapiro**, *Colorimetrische Bestimmung von Adrenalin in verschiedenen Arzneimittelmischungen*. Die Prüfung der colorimetr. Adrenalinbest. nach EKKERT (C. 1930. II. 1896) mit 10 $^{0}/_{10}$ ig.  $NaNO_2$  u. nach der Methode mit Phosphorwolframsäure wird an verschiedenen Arzneimitteln durchgeführt u. die Methoden für genügend genau befunden. Bei Anwesenheit von Protargol sind die Werte dagegen nur annähernd. (Pharmaz. J. [ukrain.: Farmazewitschnii Shurnal] 8. 131—34. 1935.) v. FÜNER.

**F. R. Dieuaide, C. L. Tung und C. W. Bien**, *Eine Untersuchung über die Standardisierung von Digitalis. I. Ein Verfahren zur klinischen Standardisierung*. Es wird ein klin. Digitaliswertbest.-Verf. beschrieben, das auf electrocardiograph. Ermittlung von  $K = (Q - T) / \sqrt{C}$  nach BAZETT (Heart 7 [1918—20]. 353) beruht ( $Q - T$  = Dauer der elektr. Systole,  $C$  = Länge eines Cyclus). Das Verf. gestattete, 3 Digitalistinkturen, deren Stärken sich wie 75:100:125 verhielten, sowie eine alte u. eine frische Tinktur richtig in Übereinstimmung mit den Prüfungen am Vers.-Tier zu unterscheiden. Techn. Einzelheiten u. Bedingungen des Verf. im Original. (Vgl. EDENS, C. 1933. II. 2701.) (J. clin. Invest. 14. 725—31. Nov. 1935. Peiping, Peiping Union Med. Coll.) DEGNER.

**H. B. van Dyke und R. C. Li**, *Eine Untersuchung über die Standardisierung von Digitalis. II. Die Beziehung zwischen Laboratoriumsverfahren zur Wertbestimmung einerseits und der durch experimentelle cumulative Vergiftung und klinische Standardi-*

sierung ermittelten Wirksamkeit andererseits. (I. vgl. vorst. Ref.) 2 Sorten Digitalis-purpurea-Blätter, deren Wrkg.-Werte am Frosch sich wie 0,7:1 verhielten, zeigten gleiche Stärke (1:1) bei Prüfung 1) an Hund u. Katze (modifiziertes HATCHER-Verf.), 2) durch cumulativen Vergiftungsvers. am Hund (vgl. WALLACE u. VAN DYKE, C. 1934. II. 279) u. 3) klin. (J. clin. Invest. 14. 733—37. Nov. 1935. Peiping, Peiping Union. Med. Coll.)

G. N. Rapson und S. W. F. Underhill, Die Verwendung von Kaninchen bei der Wertbestimmung von Digitalis, Strophanthus und Scilla. (Quart. J. Pharmac. Pharmacol. 8. 409—23. 1935. The British Drug Houses Ltd.)  
DEGNER.

\* I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges. (Erfinder: Walter Kropp, Fritz Lange, Arnold Bohne, Wuppertal-Elberfeld), Frankfurt a. M., Darstellung wässeriger Emulsionen der lipidlöslichen Vitamine, dad. gek., daß hierzu mit in W. l. Äthern oder Estern drei- u. mehrwertiger Alkohole hergestellte Lsgg. der Vitamine verwendet werden, z. B. Lsgg. von 10 (Teilen) Vitamin D (I) in 100 Glycerindiäthyläther (II), 1 I in Essigsäureglycerinester oder Dimethoxytrioxyhexan, 5 Vitamin-A-Extrakt in 100 II. Beim Verdünnen dieser Lsgg. mit W. erhält man fein verteilte Emulsionen. (D. R. P. 623 657 Kl. 30h vom 23/10. 1928, ausg. 2/1. 1936. Zus. zu D. R. P. 622 298; C. 1936. I. 2392.)  
DONLE.

Lever Brothers Ltd., Toronto, Canada, übert. von: Carl N. Andersen, Watertown, Mass., V. St. A., Desinfektionsmittel, bestehend aus Arylquecksilberverb. z. B. Phenyl-Hg-lactat oder -malat, in dispergierter Form, in Seife einverleibt oder in Fettalkoholen verteilt. (Can. PP. 351 186—351 188 vom 11/10. 1933, ausg. 25/6. 1935. A. Prior. 3/8. 1933.)  
ALTPETER.

Chemische Fabrik von Heyden Akt.-Ges., Deutschland, Herstellen aktives Halogen enthaltender Substanzen. Diese Substanzen werden in chlorierten arom. Verb. gel. Es kommen z. B. Mischungen von Toluolsulfosäuredichloramid (I) mit Monochlorbenzol, von I mit o-Chlortoluol oder mit o-Dichlorbenzol oder mit Monochlordiphenyläther oder mit Heptachlordiphenyläther u. Hexachloräthan oder mit p-Dichlorbenzol, Hexachlorbenzol u. Heptachlordiphenyläther zur Anwendung. Die Mischungen sollen insbesondere als Desinfektionsmittel Verwendung finden. (F. P. 784 238 vom 16/1. 1935, ausg. 22/7. 1935. D. Priorr. 19/1., 19/2., 9/11. u. 5/12. 1934.)  
HORN.

Sharp & Dohme Inc., Baltimore, Md., übert. von: Treat Baldwin Johnson, Bethany, Conn., V. St. A., Herstellung von Jodoxydiphenylsulfiden. Trijodnitrobenzol wird mit Thiophenolat umgesetzt. Dann wird die NO<sub>2</sub>-Gruppe durch die OH-Gruppe ersetzt. Z. B. suspendiert man 20 g 3,4,5-Trijodnitrobenzol (I) in 800 g sd. A. u. gibt die äquivalente Menge einer alkoh. Lsg. von Na-Thiophenolat hinzu. Man erhitzt 5 Stdn. unter Rückfluß, dest. die Hälfte des A. ab u. verd. mit W. Es krystallisiert 4-Nitro-2,6-dijoddiphenylsulfid aus (F. 105,5°). Bei der Red. mit SnCl<sub>2</sub> u. HCl in alkoh. Lsg. erhält man 4-Amino-2,6-dijoddiphenylsulfid (F. 146°, F. des Hydrochlorids 192°). Dieses liefert beim Diazotieren u. Verkochen der Diazolsg. mit H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 4-Oxy-2,6-dijoddiphenylsulfid (F. 139°). In gleicher Weise wird aus I u. Na-Thio-p-kresolat über das 4-Nitro-2,6-dijod-4'-methyl-diphenylsulfid (F. 121—122°) u. das 4-Amino-2,6-dijod-4'-methyl-diphenylsulfid (F. 197—198°) das 4-Oxy-2,6-dijod-4'-methyl-diphenylsulfid (F. 154°) hergestellt. — Bei der Behandlung von 4-Oxydiphenylsulfid bzw. 4-Oxy-4'-methyl-diphenylsulfid (vgl. A. P. 1 976 732; C. 1935. I. 3313) mit J-Lsg. in Ggw. von NH<sub>3</sub> bei 35—40° erhält man das 4-Oxy-3,5-dijoddiphenylsulfid (F. 84—85°) bzw. das 4-Oxy-3,5-dijod-4'-methyl-diphenylsulfid (F. 112—113°). — Die Verb. haben germicide Eigg. (A. P. 2 017 208 vom 16/7. 1930, ausg. 15/10. 1935.)  
NOUVEL.

Crown Cork & Seal Co., Inc., übert. von: Albin H. Warth, Baltimore, Md., V. St. A., Verfahren zur Behandlung von Waren mit Gas, besonders von Kork mit Giftgasen, die den Kork nicht schädigen, wie SO<sub>2</sub>, HCN, CO<sub>2</sub> oder Cl<sub>2</sub>. Ein luftdichter mit dem Kork beschickter Behälter wird bis zu einem Unterdruck von etwa 15—20 Zoll Hg luftleer gepumpt, wobei vermieden wird, daß die Korkzellen zerstört werden. Dann wird das Giftgas unter Druck solange eingelassen, bis der Anfangsdruck in dem Behälter wieder erreicht ist. (A. P. 1 983 648 vom 4/1. 1930, ausg. 11/12. 1934.)  
GRÄGER.

Selik Schapovaloff, Lausanne, Schweiz, Bestrahlen von Bädern mit kurzwelligen Strahlen. Dem Badewasser können phosphoreszierende Stoffe zugesetzt werden. (Schwz. P. 179 748 vom 15/1. 1935, ausg. 2/12. 1935.)  
ALTPETER.

- Cugnillère**, Précis de Phytothérapie. T. II. Extraits, Teintures, Sirops, Tisanes, Substances actives isolées des plantes. Paris: Maloine. (402 S.) 25 fr.
- Siegfried Flamm und Ludwig Kroeber**, Die Heilkraft der Pflanzen, ihre Wirkg. u. Anwendg. 2. verb. Aufl. Stuttgart, Leipzig: Hippokrates-Verl. 1936. (274 S.) 8°. M. 4.85.
- Walter Weiß**, Blätter. Bestimmungstabelle zur Benutzung bei mikroskopischen Arbeiten. Teil I. II. Dresden: Gittel 1935. (X, 78 S.) 8°.

## G. Analyse. Laboratorium.

**Laurence L. Quill**, *Eine billige Kugelmühle*. Abbildung u. Beschreibung im Original. (Ind. Engng. Chem., Analyt. Edit. 8. 27. 15/1. 1936. Urbana, Univ. of Illinois.) GROSZFELD.

**E. L. Green**, *Ein empfindliches Sperrventil*. Beschreibung u. Zeichnung des App., der besonders ein Rücksteigen von Fl. beim H<sub>2</sub>S-Einleiten verhüten soll. (Ind. Engn. Chem., Analyt. Edit. 8. 40. 15/1. 1936. Washington, U. S. Dep. of Agriculture.) Gd.

**T. de Palacio**, *Untersuchung über eine Pipette*. Vf. erörtert einige Möglichkeiten der Lsg. des Problems, die Verstopfung einer Pipette infolge Abkühlung nach Füllung aus einer h. gesätt. Lsg. zu vermeiden. Als günstigste Lsgg. werden diejenigen angesehen, bei denen an den Pipettenkörper (ohne Auslaufrohr) nach der Meßstrecke ein etwas größerer Raum angeschlossen wird, der es ermöglicht, den Pipetteninhalt sofort nach Herausnahme mit h. W. zu verdünnen, wobei das Ansaugen z. B. durch ein Stück Gummischlauch mit Glasrohransatz erfolgen kann. (Afinidad 16. 307—08. Jan. 1936.) R. K. MÜLLER.

**M. Dunbar**, *Einige moderne chemische Waagen*. Beschreibung einiger Waagen des 19. Jahrhunderts. Fortschritte bzgl. Genauigkeit u. Schnelligkeit der Ablesung. Mikro-waagen. (J. Soc. chem. Ind., Chem. & Ind. 54. Nr. 42. Suppl. 10—12. 18/10. 1935.) FÜHR.

**H. A. Freye**, *Fortschritte im Bau chemisch-technischer Laboratoriumswaagen*. Beschreibung von Präzisionswaagen als Säulen- u. Gehäusewaagen. Die neuen Waagen sind mit Öl gedämpft u. so justiert, daß kleinere Gewichtseinheiten unten auf einer Skala abgelesen werden können. Bei der Gehäusewaage ist eine transparente Skala, die beleuchtet werden kann, vorgesehen. (Chemiker-Ztg. 60. 158. 19/2. 1936. Braunschweig.) NEU.

**The Svedberg**, *Die Ultrazentrifuge und ihre Anwendung*. Zusammenfassender Bericht. (Current Sci. 4. 297—303. Nov. 1935. Upsala, Fysikalisk-Kemiska Institutionen.) JUZA.

**W. W. Iljin, W. N. Iwanow und N. I. Sacharowa**, *Ein pendelförmiges Viscosimeter zur Messung der Reibung in dispersen Körpern*. Es wird ein Pendelviscosimeter mit veränderlichem Trägheitsmoment beschrieben u. für die Messung der inneren Reibung hochviscöser Massen empfohlen (plast. Massen, Bitumen, Lehm, Kalk usw.). (J. techn. Physik [russ.: Šurnal techničeskoi Fiziki] 5. 1192—99. 1935.) SCHACH.

**Francis Francis und F. J. E. Collins**, *Die Bestimmung der Schmelzpunkte organischer Stoffe*. Anstatt des F. wird besser der E. bestimmt, da FF., besonders mit der Capillarenmethode, stets zu hoch gefunden werden. Vff. beschreiben 2 App. zur Best. von EE. u. FF., mit denen die Messungen verschiedener Beobachter um höchstens 0,03° differieren. — Zur Best. des E. werden nur 2 g Substanz in einem Probierröhr mit Thermometer u. elektromagnet. Rührung in einem Mantelgefäß mit elektr. Heizvorr. auf 1—2° über den F. erhitzt u. die Abkühlungskurve aufgenommen, während das Ganze in einem Thermostaten auf konstanter Temp. 0,5° unterhalb des F. gehalten wird. Die Werte sind auf 0,01° reproduzierbar. Vff. bestimmen die EE. von *Naphthalin* 80,09 ± 0,01°, *Palmitinsäure* 62,53 ± 0,01°, *Stearinsäure* 69,35 ± 0,01°. — Die übliche Methode zur Best. von FF. in Capillarröhrchen wird dahin verbessert, daß das Paraffinbad mit elektr. Heizung mit Feinregulierung der Stromzufuhr u. mechan. Rührung versehen wird. Das Schmelzpunktröhrchen u. das Thermometer werden gleichzeitig durch ein Fernrohr beobachtet, das mittels einer periskopartigen Vorr., die dem steigenden Hg-Faden des Thermometers zu folgen vermag, u. total reflektierender Prismen das Röhrchen mit der Substanz u. die Thermometerskala im gleichen Okular abbildet. Die in diesem App. bestimmten FF. liegen um 0,1—0,6° höher als die entsprechenden EE., während sie in gewöhnlichen Schmelzpunktsapparaten bis 1,2° zu hoch gefunden wurden. Dagegen weichen die in diesem App. beim Abkühlen gefundenen EE. von den wirklichen nur um 0,1—0,2° nach beiden Seiten ab. — Der Einfluß von kleinen Mengen von Verunreinigungen wird untersucht. — Die Methode ist von großem Wert

bei der Beobachtung von Umwandlungspunkten, dicht beieinander liegenden FF. verschiedener Modifikationen u. fl. Krystallen. (J. chem. Soc.-London 1936. 137—42. Jan. Bristol, Univ.) BANSE.

**Karl Rast**, *Über neuere Methoden der Molekulargewichtsbestimmung*. Nach einer populär gehaltenen Einführung in die Leitgedanken der Kryoskopie u. Ebullioskopie diskutiert Vf. krit. eine Reihe von Methoden zur Mol.-Gew.-Best. unter besonderer Berücksichtigung von Mikro- u. Halbmikromethoden mit Angabe der Literatur. (Chemiker-Ztg. 59. 853—57. 1935. Leverkusen.) BANSE.

**Carl Tiedcke**, *Ein neuer Apparat zur Bestimmung des Molekulargewichtes nach der Campher methode*. Der neue App. hat vor dem sonst für die Methode gebräuchlichen F.-Best.-App. folgende Vorteile: Der Kolben ist durch einen Schlißstopfen verschlossen, wodurch die bei Verwendung von Kork- oder Gummistopfen bald eintretende Verfärbung der  $H_2SO_4$  vermieden wird. Ferner besitzt der App. eine Aufhängew. für das F.-Röhrchen, die dessen umständliche Befestigung am Thermometer mit Drahtschlingen überflüssig macht. (Mikrochemie 18 (N. F. 12). 223—26. 1935. Hamburg-Eppendorf, Deutsche Forschungsanstalt f. Tuberkulose, Chem. Abt.) WOECKEL.

**S. K. Tschirkow**, *Zur Bestimmungsmethodik der Löslichkeit, des spezifischen Gewichtes, der Viskosität und elektrischen Leitfähigkeit der Salzlösungen*. Es werden App. zur Best. der Viskosität, der Löslichkeit, der D. u. der elektr. Leitfähigkeit von Salzlsgg. bei der Arbeit mit sehr geringen Lösungsmengen beschrieben. (Chem. J. Ser. B. J. angew. Chem. [russ.: Chimitscheski Shurnal. Sser. B. Shurnal prikladnoi Chimii] 7. 1923—28. Sverdlowsk, Akad. d. Wissenschaften, Ural-Filiale.) KLEVER.

**H. Perperot und F. Schacherl**, *Eine Abänderung der Methode von Goldfinger und Scheepers zur Bestimmung kleiner Mengen schweren Wassers*. Die von GOLDFINGER u. SCHEEPERS (C. 1934. II. 894) zur Mikromethode ausgestaltete Schwimmermethode von RICHARDS u. SHIPLEY (J. Amer. chem. Soc. 34 [1912]. 599) wird von den Vff. so abgeändert, daß sich die Gleichgewichtstemp. des Glasschwimmers aus der gemessenen Steig- oder Sinkgeschwindigkeit ergibt. Hierzu bestimmen die Vff. die Zeitdifferenz zwischen dem Durchgang des oberen bzw. unteren Endes des Schwimmers durch das Fadenkreuz eines Kathetometerfernrohres. Wenn die bei verschiedenen, jeweils konstanten, Temp. gefundenen Geschwindigkeiten gegen die Temp. aufgetragen werden, ergibt sich eine Gerade. Jede Abweichung von dieser Geraden zeigt, daß entweder der Schwimmer die Wand berührt hat oder die Temp. nicht konstant gewesen ist. Der Schnittpunkt jener Geraden mit der Temperaturachse entspricht der Steig- oder Sinkgeschwindigkeit Null u. damit der Gleichgewichtstemp. (J. Physique Radium [7] 6. 319—22. 1935. Paris, Ecole de Physique et de Chimie industr., Labor. de Chimie.) ZEISE.

**Adalbert Farkas**, *Eine Methode zur Bestimmung von schwerem Wasser*. Es wird eine Methode zur Best. von schwerem W. beschrieben, bei der das W. ins Gleichgewicht mit seinem Dampf u. mit Wasserstoff oder Deuterium an einem  $1000^\circ$  abs. h. Pt-Draht gebracht wird. Aus dem mit der Mikrowärmeleitfähigkeitsmethode bestimmten D-Geh. des Gases kann der D-Geh. des W. mit Hilfe der Gleichgewichtskonstanten für den Austausch zwischen  $H_2O$  u.  $D_2O$  berechnet werden. Es ist möglich, mit 10 mg eine Best. auszuführen. (Trans. Faraday Soc. 32. 413—15. Febr. 1936. Cambridge, Lab. of Colloid Science.) SALZER.

**A. W. Hanson**, *Ein Apparat zur Bestimmung des Querschnittes von Zinkeinkry-stallen*. Zur Vermessung unregelmäßiger Querschnitte von Zn-Einkry-stallen wird ein kleiner App. konstruiert, der im wesentlichen aus einem mit A. gefüllten U-Rohr besteht, das einen seitlichen Ansatz hat. In dem einen Schenkel kann der Zn-Kry-stall, in dem anderen ein Zylinder aus Zn von ähnlichen Dimensionen an Mikrometerschrauben meßbar eingesenkt bzw. gehoben werden. Bei der Messung wird die Veränderung des A.-Meniskus im seitlichen Ansatzrohr, die beim Heben des Einkry-stalls erfolgt, durch Senken des Zylinders im anderen Schenkel wieder kompensiert, bis im Fernrohr die gleiche Einstellung erzielt ist. Die 2. Messung erfolgt dann im umgekehrten Sinne u. wird so lange wiederholt, bis eine Konstanz der Ablesungen an den Mikrometerschrauben erreicht ist. Die Genauigkeit wird mit 2 Promille angegeben. (Rev. sci. Instruments [N. S.] 7. 109. Febr. 1936. Clinton, Mississippi College.) BÜSSEM.

**P. Karsten**, *Beitrag zur titrimetrischen Colorimetrie*. Vf. legt die Vorteile der titrimetr. Colorimetrie dar u. erörtert die Voraussetzungen für ihre prakt. Anwendung. Im einzelnen werden Vorschriften mitgeteilt für die Best. von:  $Fe^{+++}$  mit  $SCN^-$ ,  $SCN^-$  mit  $Fe^{+++}$ ,  $Bi^{+++}$  mit  $J^-$ ,  $Cu^{++}$  mit  $NH_3$ ,  $Cu^{++}$  mit  $Fe(CN)_6^{4-}$ ,  $Cu^{++}$  mit Diäthylthio-



carbanat, Pb<sup>++</sup> mit S<sup>''</sup>, Cu<sup>++</sup> mit S<sup>''</sup>, Cr<sup>+++</sup> mit Diphenylcarbazid, Cr<sup>+++</sup> als Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub><sup>''</sup>, Mn<sup>++</sup> als MnO<sub>4</sub><sup>'</sup>, Phenolphthalein mit Alkali, Salicylsäure mit Fe<sup>+++</sup>, Adrenalin mit (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>MoO<sub>4</sub>, CN<sup>'</sup> in Kirschchlorbeerwasser (als SCN<sup>'</sup> mit Fe<sup>+++</sup>), Mn<sup>++</sup> in Fe-Pulver (mit JO<sub>6</sub><sup>''''</sup> oder mit S<sub>2</sub>O<sub>8</sub><sup>''</sup>) oder in Ferrum reductum. — Einzelheiten vgl. im Original oder in der Dissertation des Vf., Groningen 1934. (Pharmac. Weekbl. 72. 1327—39. 1935.)

R. K. MÜLLER.

**H. A. Bromley**, *Bemerkungen über die Anwendungen der Glaselektrode*. Vf. beschreibt die Konstruktion einer Glaselektrode u. die dabei angewandte Meßmethodik. Er bestimmt damit die Acidität von Tannintinten. (Analyst 60. 533—36. 1935. London, H. M. Stationery Office Lab.)

GAEDE.

**D. Wolfers**, *pH-Messungen mit der Glaselektrode*. Vf. untersucht die Brauchbarkeit der Glaselektrode für pH-Messungen in stark oxydierenden Säuren wie HNO<sub>3</sub>, ferner wird festgestellt, bis zu welcher Grenzkonz. man starke Mineralsäuren mit der Glaselektrode untersuchen kann u. schließlich wird die Brauchbarkeit zur pH-Best. in biol. Fl., wie z. B. im Urin, deren Zus. von Fall zu Fall stark verschieden ist, geprüft. Konstruktion der Elektrode u. Schaltung werden ausführlich beschrieben. Die Unters. zeigen, daß Messungen in HCl u. in HNO<sub>3</sub> zwischen den Konz. 2-n. u. 1/10000-n. zuverlässig durchgeführt werden können. Außerhalb dieser Grenzen sind die Messungen nicht genau. Die HNO<sub>3</sub> verhält sich in dem genannten Konz.-Bereich wie die HCl. Die pH-Messung in nicht verd. Urin führt mit der Glaselektrode zu niedrigeren pH-Werten als mit der Chinhydronelektrode; auch der Einfluß der Verdünnung auf den pH des Urins erscheint ein verschiedener zu sein, je nachdem man mit der einen oder der anderen der beiden genannten Elektroden arbeitet. (Bull. Soc. Chim. biol. 17. 1559—72. Nov. 1935. Bruxelles, Univ., Lab. de Biochimie de l'Ind. Solvay de Physiologie.)

JUZA.

**S. I. Ssokolow und W. A. Ptschelin**, *Über ein Lampenpotentiometer und Anwendung desselben mit einer Glaselektrode*. Es wird die Anwendbarkeit einer russ. Kathodenlampe für potentiometr. Messungen, insbesondere in Verb. mit einer Glaselektrode gezeigt. (Chem. J. Ser. B. J. angew. Chem. [russ.: Chimitscheski Shurnal. Sser. B. Shurnal prikladnoi Chimii] 7. 1316—22.)

KLEVER.

**Charles R. Conard**, *Eine Auswahl unbekannter Titriersubstanzen*. Es wird eine Liste von haltbaren u. billigen Substanzen angegeben, die sich für die Titrieranalyse eignen. (J. chem. Educat. 13. 44. Jan. 1936. Cambridge, Mass. Harvard Coll.)

GOTFR.

**Roux**, *Trägheitsloses thermoelektrisches Calorimeter*. Prinzip, Konstruktion, Abbildungen, Arbeitsweise, Meßbeispiel eines Verbrennungscalorimeters mit differentialer thermoelektr. Temp.-Messung. (Rech. et Invent. 17. 7—11. Jan. 1936. Comité Technique de Genie. Lab. du Feu.)

ETZRODT.

**William F. Bruce**, *Die Analyse kleiner Gasvolumina mit Hilfe gewöhnlicher mikroanalytischer Apparate*. Vf. beschreibt die Anwendung der von PREGL angegebenen App. zur Analyse kleiner Gasmengen, die aus Bakterienkulturen gewonnen wurden. Einige kleinere Abänderungen erwiesen sich als notwendig. Zur Unters. gelangten Gasgemische, die aus zwei verschiedenen Wachstumsformen (rough u. smooth) von Bakterium aertrycke stammten. Das Gemisch bestand hauptsächlich aus CO<sub>2</sub> neben etwas H<sub>2</sub>. In der gegebenen Anordnung ist eine Explosionsgefahr äußerst gering. (Mikrochemie 18 (N.F. 12). 261—65. 1935. Princeton, N. J., The ROCKEFELLER Inst. of Medical. Res., Dept. of Animal and Plant Pathology.)

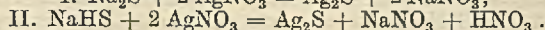
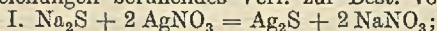
WOCKEL.

#### a) Elemente und anorganische Verbindungen.

**László v. Zombory**, *Über die maßanalytische Bestimmung des Sulfations mittels rhodizonsauren Natriums*. (Vgl. C. 1930. II. 274.) Es wird bestätigt, daß die maßanalyt. Best. des Sulfatgeh. in wasserlöslichen Sulfaten sowohl in neutraler, als auch in saurer Lsg. mittels rhodizonsauren Na als Indicator gute Werte liefert. (Magyar chem. Folyóirat 41. 189—92. 1935. [Orig.: ung.; Ausz.: dtsh.])

SAILER.

**N. A. Tananajew und J. N. Kremer**, *Ein argentometrisches Verfahren für die Bestimmung von Natriumsulfid und Natriumhydrosulfid nebeneinander*. Vff. beschreiben ein auf folgenden Gleichungen beruhendes Verf. zur Best. von Na<sub>2</sub>S neben NaHS:



Zur Ausführung der Best. werden in 2 Erlenmeyerkolben je 25 cem der zu prüfenden Lsg. u. je 50 cem titrierter AgNO<sub>3</sub>-Lsg. zugegeben. In einen Kolben wird darauf zur Entfernung des AgNO<sub>3</sub>-Überschusses NaCl-Lsg. zugegeben u. die freie Säure (II.) mit Lauge u. Methylrot als Indicator titriert. Im anderen Kolben wird nach Zugabe

von Eisenalaun u.  $H_2SO_4$  der Überschuß an  $AgNO_3$  mit Rhodanammonium zurücktitriert. Dauer der Best. 15—20 Minuten. Die Genauigkeit ist befriedigend. (Ukrain. chem. J. [ukrain.: Ukrainski chemitschni Shurnal] 10. 30—31. 1935. Kiew, Chem.-technol. Inst.)

V. FÜNER.

**N. A. Tananajew** und **I. I. Antoschtschenko**, *Ein Zinkatverfahren für die Bestimmung von Schwefel in Schlacken*. Vff. geben folgendes vereinfachtes Schnellverf. zur Best. von Sulfid-S in der Schlacke an: 1 g Schlacke wird in den Zersetzungskolben gebracht u. aus dem Tropftrichter durch ein bis an den Boden des Kolbens reichendes Rohr langsam mit 50—75 ccm HCl (1:1) versetzt. Die entwickelten Gase werden durch ein anderes Rohr abgeleitet. Das Ende des Rohres ist durch Gummischlauch mit dem Einleitungsrohr verbunden, welches in die in der Vorlage befindliche Absorptionsfl. eintaucht. Die Absorptionsfl. enthält für je 1% S in der Schlacke 4,5 ccm Zinkatlg. (25 g NaOH in möglichst wenig W. gel., erhitzt u. langsam mit gesätt. Lsg. von 25 g  $ZnSO_4$  versetzt) u. ist auf 50 ccm verd. Nach dem Zugeben der gesamten Säuremenge wird der Zersetzungskolben noch kurze Zeit erhitzt, dann durch Auflösung der Gummi-Verbindung von dem Absorptionsgefäß getrennt; zur Zinkatlg. werden 10 oder 25 ccm 0,1-n.  $J_2$ -Lsg. zugegeben, dann mit ebensoviel HCl-Lsg. (1:1), wie Zinkatlg. angewandt wurde, versetzt u. der  $J_2$ -Überschuß mit  $Na_2S_2O_3$  zurücktitriert. Dauer der Best. etwa 30 Minuten. (Ukrain. chem. J. [ukrain.: Ukrainski chemitschni Shurnal] 10. 27—29. 1935. Kiew, Chem.-technolog. Inst.)

V. FÜNER.

**I. I. Pletnik**, **A. W. Welitschkowski** und **I. O. Fridman**, *Nephelometrische Bestimmung von Schwefligsäureanhydrid in der Luft*. Nach der Beschreibung der ausführlichen Vorvers. geben die Vff. folgendes Verf. an zur Best. von geringen  $SO_2$ -Mengen in der Luft: 30 l Luft wurden durch ein Absorptionsgefäß mit 50 ccm 0,1-n. Lauge gesaugt u. die Lsg. mit 5 ccm 0,1-n.  $KMnO_4$ -Lsg. oder mit 5 ccm 0,1-n. Hypochloritlsg. oxydiert. Im ersten Fall wird die Lsg. vor der Oxydation mit 2 ccm HCl (1:3) versetzt, im zweiten Fall wird die Säure nach der Oxydation zugegeben. Nach 10 Min. wird der Überschuß des Oxydationsmittels mit 5 ccm 5%ig.  $NaNO_2$ -Lsg. reduziert. Zur nephelometr. Best. werden in einen Zylinder (Durchmesser = 3,5 cm) 10 ccm der Lsg. mit 0,5 ccm HCl (1:3) versetzt, auf 40 ccm verd. u. schließlich unter energ. Rühren tropfenweise 10 ccm 10%ig.  $BaCl_2$ -Lsg. zugegeben. In dem anderen Zylinder werden die entsprechenden Mengen HCl, Oxydationsmittel,  $NaNO_2$ , Lauge u. 10 ccm  $BaCl_2$ -Lsg. zugegeben, auf 50 ccm verd. u. mit einer Standard- $H_2SO_4$ -Lsg. bis zur Erzielung der gleichen Trübung titriert. — In der zweiten Probe wird dann auf einmal 80% der ermittelten  $H_2SO_4$ -Menge vor dem Zusatz der  $BaCl_2$ -Lsg. zugegeben u. mit der Standardlsg. zu Ende titriert. Die Fehler übersteigen nicht 10 bis 15% des  $SO_2$ -Geh. (Ukrain. chem. J. [ukrain.: Ukrainski chemitschni Shurnal] 10. 7—14. 1935.)

V. FÜNER.

**H. Fritz**, *Der chemische Nachweis der Verwendung von Aziden bei der Herstellung von Elektronenröhren*. (Vgl. C. 1936. I. 598.) In der Arbeit wird gezeigt, daß die Best. des Gesamt- $N_2$ -Geh. der Verspiegelung von Elektronenröhren Schlüsse auf die Verwendung von Aziden bei der Herst. der Elektronenröhren zuläßt. Sind die Röhren ohne Azid hergestellt worden, so sind in Übereinstimmung mit der Theorie nur sehr geringe  $N_2$ -Mengen von etwa 1—2  $\gamma$  pro Röhre vorhanden. Diese röhren von dem Restgasgemisch n. Luftzus. her, das beim Evakuieren der Röhre zurückbleibt u. beim Erhitzen im Hochfrequenzmagnetfeld von dem verdampfenden Mg gebunden u. in dem Mg-Spiegel mit niedergeschlagen wird. Wird Ba-Azid bei der Herst. der Röhren verwendet, so zerfällt dieses während des Pumpens teilweise in Ba u.  $N_2$ , teilweise wird es in  $Ba_3N_2$  umgewandelt. Im Zeitpunkt der Verspiegelung der Röhren besteht daher das Restgasgemisch fast vollständig aus  $N_2$ , während sich noch beträchtliche Mengen  $Ba_3N_2$  auf den Anoden befinden, das beim Erhitzen im Hochfrequenzmagnetfeld in seine Bestandteile zerlegt wird. Dieser  $N_2$  findet sich dann in der Verspiegelung der Röhre wieder u. bedingt den bedeutenden Unterschied im  $N_2$ -Geh. gegenüber einer Röhre, die ohne Azid hergestellt wurde. Die Gesamt- $N_2$ -Geh.-Best. der Verspiegelungen kann natürlich nicht zur Best. der angewandten Azidmenge benutzt werden. Sie erlaubt nur die Feststellung, ob viel oder wenig Azid verwendet wurde. Liegt der  $N_2$ -Geh. erheblich über 1—2  $\gamma$  pro Röhre, so wurde Azid verwendet. Beträgt er einige hundert  $\gamma$ , so wurde viel Azid, liegt er unter 100  $\gamma$ , so wurde wenig Azid verwendet. Bei größeren Mengen Azid ist Erdalkalimetall in der Verspiegelung nachweisbar. Zur Vorprüfung darauf wird die ungeöffnete Röhre an der Verspiegelung über der Flamme erhitzt. Wird die Stelle braun u. bleibt sie bei stärkerem Erhitzen so, dann sind größere Mengen

Erdalkalimetall in der Verspiegelung vorhanden. Wird die Stelle glasklar oder schwach gelblich, so ist nur Mg vorhanden. Beim Öffnen der Röhre soll die Geruchsprobe meist schon Anhaltspunkte für die weitere Unters. liefern. Eine zweite Röhre wird unter  $\text{NH}_3$ -freiem W. geöffnet u. das aus den Erdalkalinitriden freiwerdende  $\text{NH}_3$  nach NESSLER bestimmt. Eine Bestätigung der aus der Höhe des Gesamt- $\text{N}_2$ -Geh. gefolgerten Verwendung von Aziden ist dann vorhanden, wenn an der Anode weiße Flecken zu beobachten sind. Diese bestehen aus Erdalkalioxyd, das beim Erhitzen der Anode im Bombardier aus  $\text{Ba}(\text{OH})_2$  bzw.  $\text{BaCO}_3$  (Verunreinigungen des Ba-Azids) entsteht. Umgekehrt kann aber aus der Anwesenheit dieser Flecken allein kein Schluß auf die Verwendung von Ba-Azid bei der Herst. der Röhren gezogen werden. (Mikrochemie 18 (N. F. 12). 162—68. 1935. Wien.)

WOECKEL.

Ludwig Wolf, Werner Düsing und Andreas Martos, *Über den Nachweis sehr geringer Mengen Phosphor und Phosphorwasserstoff*. Der beschriebenen Methode liegt die bekannte Rk. zwischen P-Dampf u.  $\text{AgNO}_3$  zugrunde, bei der sich ein schwarzes Phosphid bildet. Um dieses Phosphid zur Steigerung der Empfindlichkeit der Rk. auf einer möglichst kleinen Fläche abzuschneiden, die dauernd feucht gehalten werden muß, damit die Empfindlichkeit der Rk. keine Einbuße erleidet, wählen Vff. folgende Vers.-Anordnung: Der auf P zu prüfende Gasstrom wird durch eine in ein Reagensglas mit stark ammoniakal.  $\text{AgNO}_3$ -Lsg. tauchende Capillare geleitet. Die Strömungsgeschwindigkeit wird so geregelt, daß der Gasstrom nicht kontinuierlich, sondern intermittierend ist. Dies hat zur Folge, daß die Fl. immer bis zu einer bestimmten Höhe in der Capillare zurücksteigt, nachdem sie durch das ausströmende Gas herausgedrückt worden ist. An dieser Stelle entsteht der Nd.  $1 \gamma$  P bzw.  $0,5 \gamma$  Phosphin erzeugen so, unabhängig von der Konz. — ein Vorzug dieser Methode vor den sonst etwa gleich empfindlichen von MISCHERLICH u. von SCHENK — eine deutlich sichtbare Bräunung. Da es kein Verf. gibt, das so geringe P-Mengen quantitativ zu bestimmen gestattet, wurde für die Eichung der Apparatur der Ausweg gewählt, ein bekanntes Vielfaches der P-Menge quantitativ zu bestimmen, die eine noch gerade sichtbare Schwärzung hervorruft. Hierzu wird in einem Vorvers. wiederholt ein  $\text{N}_2$ -Strom bei konstanter Temp. u. mit konstanter Geschwindigkeit über P geleitet, der unter  $\text{N}_2$  geschmolzen u. dann erstarrt ist, bis eine Schwärzung in der Capillare sichtbar wird. Die dafür erforderliche  $\text{N}_2$ -Menge u. Zeit werden vermerkt. In dem folgenden Hauptvers. wird ein bestimmtes Vielfaches dieser Zeit  $\text{N}_2$  mit der gleichen Geschwindigkeit über den P geleitet. Das Reagensglas ist in diesem Fall statt mit  $\text{AgNO}_3$ -Lsg. mit konz.  $\text{HNO}_3$  beschickt. Der zurückgehaltene P wird nach Überführung in  $\text{H}_3\text{PO}_4$  nach FISKE u. SUBBAROF (J. biol. Chemistry 66 [1925]. 375) in einem Colorimeter nach DUBOSQ bestimmt. An den Hauptvers. schließt sich ein in gleicher Weise wie der Vorvers. durchgeführter Nachvers. an. Die P-Menge, die die Schwärzung verursacht, läßt sich aus dem  $\text{N}_2$ -Verbrauch bzw. der Zeitdauer beim Vor-, Nach- u. Hauptvers. u. der beim letzten gefundenen P-Menge ermitteln. Bei der Eichung der Apparatur für den Nachweis von  $\text{PH}_3$  wurde eine abgemessene Menge von diesem mit  $\text{NH}_3$  verd., beide gemeinsam mit fl. Luft kondensiert u. das Verdampfen der Gas-mischung durch besondere Maßnahmen in gewünschter Weise geleitet. Die Erfassungsgrenze ist natürlich von der lichten Weite der Capillare abhängig. Bei einer Weite von 1,17 mm beträgt sie für P  $1 \gamma$ , für  $\text{PH}_3$  liegt sie zwischen 0,28 u. 0,18  $\gamma$ . Bei einer Weite von 0,83 mm beträgt sie dagegen für P  $0,4 \gamma$  u. für  $\text{PH}_3$  0,06  $\gamma$ . (Mikrochemie 18 (N. F. 12). 185—92. 1935. Berlin, Univ., Chem. Inst. u. London, Univ. College.)

WOECKEL.

S. N. Rosanow und E. N. Issakow, *Über die Beziehung von  $\text{P}_2\text{O}_5$  zu dem unlöslichen Rückstand im Chibinsker Apatit-Nephelinstein bei dessen Zerlegung mit Königswasser*. (Vgl. C. 1935. II. 3415.) Zwischen dem bei der Behandlung des Chibinsker Apatit-Nephelinsteins mit Königswasser verbleibenden unl. Rückstand u. dem Geh. des Minerals an  $\text{P}_2\text{O}_5$  besteht eine lineare Beziehung, die besonders deutlich ausgeprägt ist bei einem an Apatit reichen ( $> 30\%$   $\text{P}_2\text{O}_5$ ) Mineral. In einem solchen Material kann daher aus der Best. des unl. Restes der  $\text{P}_2\text{O}_5$ -Geh. mit einer für Betriebsanalysen ausreichenden Genauigkeit berechnet werden. (Betriebs-Lab. [russ.: Sawodskaja Laboratorija] 3. Nr. 4. 310—14.)

RÖLL.

Janusz Królikowski, *Praktischer Flüssigkeitsabzieherapparat und Indicator zur Charakterisierung des Filtrates bei der  $\text{P}_2\text{O}_5$ -Bestimmung*. Beschreibung einer ähnlichen Vorr., wie sie früher (C. 1935. II. 2701) für das Absaugen des Filtrates vorgeschlagen wurde, wobei die wss. Fl. in der einen, der A. oder Ä. bei der  $\text{P}_2\text{O}_5$ -Best. nach LORENTZ

in der zweiten Saugflasche gesammelt wird. Zur Kontrolle des Waschverlaufs des Nd. mit 2<sup>o</sup>/<sub>10</sub>ig. NH<sub>4</sub>NO<sub>3</sub>-Lsg. nach LORENTZ wird unter den GOOCH-Tiegel ein mit 0,01<sup>o</sup>/<sub>10</sub>ig. alkoh. Kongorotlsg. getränkter Papierstreifen eingefügt. Die saure Waschl. färbt den Streifen rotviolett; beim nachträglichen Entwässern mit A. färbt sich der Streifen allmählich wieder rot, während A. blau anfärbt, so daß sich auch das Auswaschen des A. erkennen läßt. (Uprawa Roślin Nawożenie 7. 510—11. 1935. Warschau, Landw. Hochschule.) SCHÖNFELD.

**A. T. Sweschnikow und J. W. Smirnowa**, *Bestimmung der Kohlensäure im Sand*. Zur Best. von CO<sub>2</sub> im Sand benutzen die Vff. den App. von WIRTZ-MARS zur Best. von C in Eisen u. führen die Analyse wie folgt aus: 5 g Sand werden in einen 100 cm Kolben gebracht, die Luft mit O<sub>2</sub> aus dem Kolben verdrängt, dann der Kolben mit dem WIRTZ-MARS-App. verbunden, durch einen Tropftrichter 20 ccm H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>-Lsg. (1:5) zum Sand zugegeben, das entweichende Gas in die Meßbürette eingeleitet u. mit O<sub>2</sub> nachgespült; nach der Absorption von CO<sub>2</sub> mit KOH wird der <sup>o</sup>/<sub>10</sub>-Geh. an C im Sand direkt abgelesen u. daraus der Geh. an CO<sub>2</sub> berechnet. (Betriebs-Lab. [russ.: Sawodskaja Laboratorija] 4. 585—86. 1935.) v. FÜNER.

**N. A. Tananajew und M. A. Schachowa**, *Argentometrisches Verfahren für die Bestimmung von Atenatron und Natriumsulfid in Natriumaluminat*. (Ukrain. chem. J. [ukrain.: Ukrainski chemitschni Shurnal] 10. 32—34. 1935. — C. 1935. I. 3168.) v. FÜN.

**A. K. Babko**, *Colorimetrische Magnesiumbestimmung*. Zur colorimetr. Best. von Mg wird die schwarz-braune Färbung von Mg-Salzen mit Hypojodiden benutzt. Zur Erhaltung einer beständigen Färbung muß das Verhältnis von NaOH: J<sub>2</sub> = 1,4—1,6 u. die Temp. niedrig sein. Zur Best. wird entweder gegen eine Lsg. bekannter Konz. colorimetriert oder colorimetr. titriert. Die Rk. wird gestört durch SiO<sub>2</sub>, NH<sub>4</sub>, Al, Fe u. Mn, welche entweder durch NaNO<sub>2</sub> (Al u. Fe) oder BaCO<sub>3</sub> (Al, Fe, Mn) abgeschieden werden. Dauer ca. 30 Min. (Betriebs-Lab. [russ.: Sawodskaja Laboratorija] 4. 518 bis 520. 1935.) v. FÜNER.

**S. N. Rosanow, G. A. Markowa und J. A. Fedotowa**, *Colorimetrie des Eisens und deren Anwendung auf die Analyse von Rohphosphaten und Apatiten*. Vff. besprechen die verschiedenen colorimetr. Methoden oder Fe-Best. u. geben eine ausführliche Literaturzusammenstellung über diese Frage. Die von ALTEN, WEILAND u. HILLE (C. 1934. I. 578) ausgearbeitete colorimetr. Methode der Fe-Best. mit Sulfosalicylsäure wird wie folgt abgeändert u. in der Analyse der Phosphorite u. Apatite angewandt: 5 g Phosphorit oder Apatit werden mit 50 ccm Königswasser unter Erwärmen zers., auf das Doppelte verd. u. in einen 250-cm-Meßkolben filtriert. Der Rückstand wird mit Soda aufgeschlossen, gel. u. die Lsg. dem ersten Filtrat zugegeben. Ein Teil der Lsg. (nicht mehr als 0,5—3 mg Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) wird in einen Meßkolben von 100 ccm gebracht u. 10 ccm 1-n. NH<sub>4</sub>Cl-Lsg. u. 3 ccm k. gesätt. α-Dinitrophenollsg. zugeben. Wenn die Lsg. gelb wird, muß noch 1-n. HCl zugegeben werden, bis die Färbung verschwindet oder der gelbliche Ton sich nicht mehr ändert; dann wird aus einer Bürette 0,1-n. KOH-Lsg. zugegeben, bis die Lsg. eine beständige gelbe Färbung annimmt (bei stark saurer Lsg. wird zuerst 5<sup>o</sup>/<sub>10</sub>ig. KOH-Lsg. zugegeben u. nur zum Schluß 0,1-n. Lsg. benutzt); 25 ccm Sulfosalicylsäurelsg. werden zugegeben, mit dest. W. bis zur Marke aufgefüllt u. nach 15 Min. colorimetriert. Zur Herst. der Sulfosalicylsäurelsg. werden 10 g des Reagens in 20 ccm dest. W. gel., mit 0,1-n. NaOH so lange versetzt, bis das Tropeolinpapier aus dem Violett in Rot umschlägt (p<sub>H</sub> = 2) u. mit W. auf 100 ccm aufgefüllt. (Betriebs-Lab. [russ.: Sawodskaja Laboratorija] 4. 639—47. 1935.) v. FÜNER.

**W. A. Sloan**, *Vergleich der im Westen der U. S. A. gebräuchlichen Bestimmungsmethoden für oxydische Kupferverbindungen in Erzen*. Keine der 10 vom Vf. untersuchten in West-U. S. A. für die Best. von oxyd. Cu-Verbb. in Erzen gebräuchlichen Methoden läßt sich für alle vorkommenden Fälle gebrauchen. Die Auswahl der Methode: Aufschluß mit H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (mit oder ohne SO<sub>2</sub>) oder mit (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> u. Best. des Cu gravimetr., titrimetr. bzw. elektrolyt., hängt vom Mineral, das im vorliegenden Erz hauptsächlich vorhanden ist u. vorher bestimmt werden muß, ab. Angabe über die Löslichkeit verschiedener in den wichtigsten Erzen vorkommender Cu-Mineralien in den bei den genannten Methoden verwendeten Lösungsm. (U. S. Dep. Interior. Bur. Mines. Rep. Invest. 3228. 57—63. 1934.) JUNGER.

**József Bitskei**, *Jodometrische Bestimmung des Kupfers*. Inhaltlich ident. mit der C. 1935. II. 3136 referierten Arbeit. (Magyar chem. Folyóirat 41. 185—89. 1935. Budapest, II. chem. Inst. d. Univ. [Orig.: ung.; Ausz.: dtsch.]) SAILER.

**J. Fialkow und W. Gorodisski**, *Volumetrische Cadmiumbestimmung in Gegenwart von Zink und Kupfer*. Vff. geben ein auf der verschiedenen Bestandigkeit der Tetraammoniakate von Cd, Zn u. Cu begründetes Verf. an: zu der Cd, Zn u. Cu enthaltenden Lsg. wird gesätt.  $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ -Lsg. so lange zugegeben, bis die teilweise Auflösung des zuerst entstandenen Nd. aufhört u. ein feinkörniger Nd. von  $\text{CdCO}_3$  zurückbleibt. Der Nd. wird filtriert, zuerst mit 0,5-n., dann 0,1-n.  $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ -Lsg. u. schließlich mit W. gewaschen; dann in einem Überschuß von titrierter  $\text{H}_2\text{SO}_4$ -Lsg. gel., aufgekocht u. mit Lauge u. Methylorange als Indicator zurücktitriert. Es können so kleine Mengen Cd neben verhältnismäßig großen Zn- u. Cu-Mengen mit einer Genauigkeit von  $\pm 0,2$  bis  $0,3\%$  bestimmt werden. (Allukrainian Acad. Sci. Mem. Inst. Chem. [ukrain.: Wssekruainska Akademija Nauk. Sapisski Institutu Chemii] 1. 61—69. 1934.) v. FÜX.

#### b) Organische Verbindungen.

**Walter S. Ide**, *Erzeugung von Kohlendioxyd für das Mikro-Dumasverfahren*. Hinweis auf die Vorr. von BERL u. BURKHARDT (vgl. C. 1926. I. 3561). (Ind. Engng. Chem., Analyt. Edit. 8. 56. 15/1. 1936. Tuckahoe, N. Y., U. S. A. Experim. Res. Labs.) GROSZFELD.

**F. J. Sowa, V. G. Arcadi und J. A. Nieuwland**, *Bestimmung von organischem Schwefel nach dem Verfahren mit flüssigem Ammoniak und Natrium*. Nach dem beschriebenen Verf. wird die Substanz in fl.  $\text{NH}_3$  nötigenfalls unter Zugabe eines indifferenten Mittels (A., Monobutylamin) gel., dann werden kleine Stückchen von frisch geschnittenem Na zugegeben, bis eine gleichmäßig blaue Lsg. entstanden ist. Nun wird im W.-Bad von Zimmertemp. auf 25 cm abgedampft, der letzte Rest von Na mit  $\text{NH}_4\text{Cl}$  zers. u. dann zur Trockne verdampft. Der Rückstand wird mit  $\text{Na}_2\text{O}_2$  oxydiert u. schließlich das Sulfat als  $\text{BaSO}_4$  gefällt. Genaue Ergebnisse. (Ind. Engng. Chem., Analyt. Edit. 8. 49—50. 15/1. 1936. Notre Dame, Ind., Univ.) GROSZFELD.

**David T. Gibson und Thomas H. Caulfield**, *Mikrovolumetrische Bestimmung von Methoxyl*. Vff. finden bei der Methoxylbest. nach VIEBÖCK u. BRECHER (C. 1931. I. 322) zu hohe Werte bei der Blindbest., die stark von der Zeitdauer, der Temp., dem Verdünnungsgrad u. sogar von der Belichtung abhängen. Sie schlagen daher einige Abänderungen der Methode vor: Das Erhitzen, das mit einer kleinen Flamme u. nicht im Glycerinbad vorgenommen wird, wird auf 40 Min. ausgedehnt. Zum Waschen wird die geringst mögliche Menge Fl. (gesätt.  $\text{NaHCO}_3$ -Lsg.) benutzt. Die Absorptionslsg. wird immer frisch bereitet durch Zufügen von einigen Tropfen Br zu  $20\%$ ig. KBr-Lsg. Die Absorptionsfl., deren eine Hälfte als Blindprobe dient, wird auf zwei Absorptionsgefäße verteilt. Der Verbrauch der Blindprobe übersteigt dann nicht  $0,10$  cm  $1/50$ -n.  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$ . Die Analysenergebnisse bei Verwendung folgender Substanzen werden angeführt: p-Methoxybenzaloxim, Papaverin, p-Methoxybenzylidenacetophenon, Dibenzoyl-p-toluolsulfonylmethylglucosid, Jodidibenzoyl-p-toluolsulfonylmethylglucosid u. Tetramethyl- $\alpha$ -methylglucosid. (J. chem. Soc. London 1935. 1419—20. Glasgow, Univ.) WOECKEL.

**William G. Young und Saul Winstein**, *Das Dibromidverfahren für die Analyse von Butengemischen*. Das früher (C. 1930. II. 713. 714) für die Analyse von Butengemischen ausgearbeitete Rk.-Geschwindigkeits-Dibromidverf. soll nach PINES (C. 1933. II. 2807) u. KOMAREWSKY u. Mitarbeitern (C. 1935. I. 2000) falsche Resultate liefern, u. hierauf sollen die beobachteten Differenzen in der Zus. der durch katalyt. Zers. von Butanol-(1) erhaltenen Butengemische zurückzuführen sein. Vff. beweisen demgegenüber, daß das Dibromidverf. bei sorgfältiger Ausführung durchaus zuverlässig ist. Bekannte Gemische von Dibrombutanen wurden durch Red. mit Zn u. A. in Butene u. diese zurück in Dibrombutane verwandelt, ohne daß sich ihre Zus. änderte. Ferner wurde ein Gemisch von Dibrombutanen unter Atmosphärendruck mit Kolonne langsam dest., ohne daß eine merkliche Zers. oder eine Isomerisierung festzustellen war. Die oben erwähnten Differenzen sind wohl auf die Wrkkg. von Katalysator, Temp., mehr oder weniger sorgfältiger Fraktionierung usw. zurückzuführen. — Bzgl. des Dibromidverf. wird noch bemerkt, daß die ursprünglichen Geschwindigkeitskonstanten (l. c.) bessere Resultate geben als die neuen Konstanten von DILLON (C. 1932. II. 164). (J. Amer. chem. Soc. 58. 102—04. Jan. 1936. Los Angeles [Calif.], Univ.) LINDENBAUM.

**Boris N. Afanasiev**, *Eine Farbreaktion zum Nachweis von Cyclopentadien*. Kleine Mengen Cyclopentadien lassen sich wie folgt nachweisen: 1 Tropfen der zu prüfenden Fl. wird mit je 1 cem Chlf. u. Eg. gemischt u. dann vorsichtig mit 2—3 Tropfen  $\text{H}_2\text{SO}_4$  behandelt. Noch 1 mg Cyclopentadien liefert deutliche Violettfärbung. — Einige höher

sd. Terpene liefern ähnliche Färbung, aber nur mit Essigsäureanhydrid, Chlf. u.  $H_2SO_4$ . (Ind. Engng. Chem., Analyt. Edit. 8. 15. 15/1. 1936. Sibirsky 50, Sverdlovsk, U. S. S. R.)

GROSZFELD.

**Herman D. Weihe und P. Burke Jakobs**, *Ameisensäurebestimmung in rohem Holzessig*. Bei dem beschriebenen Verf. wird nach Entfernung bestimmter flüchtiger u. nichtflüchtiger störender Stoffe, wie näher beschrieben, die Ameisensäure in einem geschlossenen System mit Hg-Acetat zu  $CO_2$  oxydiert, das in  $Ba(OH)_2$  aufgefangen u. titriert wird. Nach diesem Verf. findet man kleine Mengen Ameisensäure mit einer Genauigkeit von etwa 97%. Bei reinen Ameisensäurelsgg. ist die Genauigkeit 99,5%. Hg-Acetat besitzt gegenüber HgO als Oxydationsmittel den Vorteil der Löslichkeit in W. Die meisten Verunreinigungen lassen sich aus rohem Holzessig leicht durch Neutralisieren mit  $Ba(OH)_2$ -Lsg. u. nachfolgende Verdampfung auf dem W.-Bad zur Trockne entfernen. Vorherige Verseifung des rohen Holzessigs erhöht das Ergebnis für Ameisensäure, wenn deren Ester vorhanden waren. Zur Entfernung flüchtiger Säuren aus rohem Holzessig durch Dest. wird ein Verf. beschrieben. (Ind. Engng. Chem., Analyt. Edit. 8. 44—47. 15/1. 1936. Amcs, Iowa, U. S. Dep. of Agricult.) G.D.

**Erzsébet Roboz (Rosenblüh) und Gábor Vavrincez**, *Bestimmung des Invertzuckers (und anderer reduzierender Zucker) ohne Filtration des Cuprooxyds*. Anknüpfend an das jodometr. Cu-Best.-Verf. in Anwesenheit von organ. Substanzen (C. 1935. I. 3017) wurde eine Methode ausgearbeitet, nach welcher der Cu-Überschuß von FEHLINGschen, BERTRANDSchen usw. Lsgg. rascher u. genauer als nach der BRUENS-Methode bestimmt werden kann. Das in der Fl. schwebende  $Cu_2O$  u. ein von der Bleisigklärung herrührender Bleigeh. der Lsg. hat keinen Einfluß auf die Jodrk. des Kupfers u. der Stärke. Das nötige KJ wird in fester Form vor der Ansäuierung in die zu titrierende Fl. gegeben, die mit 10%ig. HCl angesäuert, sofort titriert wird. Es ist empfehlenswert, die Titrierung in aliquoten Teilen des Rk.-Gemisches vorzunehmen. Die Thiosulfatlsg. wird auf Cu eingestellt ( $1/_{63,57}$ -n.). (Magyar chem. Polyóirat 41. 192—95. 1935. [Orig.: ung.; Ausz.: dtsh.])

SAILER.

#### c) Bestandteile von Pflanzen und Tieren.

**Roger J. Williams**, *Fraktionierter elektrischer Transport als ein Hilfsmittel bei biochemischen Untersuchungen*. Vf. beschreibt eine Methode, bei der es mit Hilfe eines speziellen App. möglich ist, zu entscheiden, ob eine Substanz, die physiol. wirksam ist, 1. eine schwache, 2. eine starke Säure, 3. eine schwache, 4. eine starke Base, 5. eine amphotere Substanz, 6. ein Nichtelektrolyt, 7. eine Kombination der anderen Möglichkeiten ist. Schließlich läßt sich bei amphoterem Stoff der isoelekt. Punkt annähernd bestimmen. Der App. besitzt keine Membranen, es werden hohe Spannungen bis 11 000 V bei sehr verd. Lsg. benutzt. Die Zelle läßt sich nach der Elektrolyse in mehrere Teile zerlegen. Der App. läßt sich ebenfalls anwenden zur elektrolyt. Reinigung von Nichtelektrolyten, zur Trennung von Lecithinen u. Kephalingen, zur Unters. der chem. Natur von Toxinen, Enzymen etc. (J. biol. Chemistry 110. 589—97. 1935. Corvallis, Chem. Lab. of Oregon State College.)

JOS. SCHMIDT.

**Boleslaw Broda**, *Über die Verwendung von Farbstoffreagenzien zum mikrochemischen Nachweis von Magnesium im Gewebe und im pflanzlichen Zellinhalt*. Chinalizarin (1,2,5,8-Tetraoxyanthrachinon), Titan gelb u. Azoblau können zur mkr. Analyse von Pflanzenrohmaterial dann verwendet werden, wenn die Ggw. von Mg-Verbb. (Globoide, kristallin. Mg-Verbb.) im voraus bekannt ist. Die Farbstoffe können auch zur Identifizierung von  $NH_4$ -Mg-Phosphatkrystallen angewandt werden, ohne Rücksicht darauf, ob die Krystalle charakterist. sind oder nicht. Die Farbstoffe eignen sich ferner zum Nachweis von Mg im Gewebe, wie in Wurzeln, Stengeln u. Blättern. Die Mg-Verbb. lassen sich hier nachweisen entweder als farbige amorphe Ndd. u. Streifen, lokalisiert in den Zellen, oder durch charakterist. Färbung der kristallin. Mg-Verbb., falls sie in den Pflanzenzellen auftreten. Dagegen haftet der ausschließlichen Anwendung der Farbstoffe bei phyto-mikrohistochem. Unterss. zum Nachweis des Mg eine Unsicherheit an, denn die Farbstoffe sind nicht ausschließlich für Mg spezif. Die Reagenzien wurden wie folgt bereitet: 1 Teil Chinalizarin + 5 Teile kristallin. Na-Acetat werden fein zerrieben u. zu 0,5% in 5%ig. NaOH gel. Die Lsg. ist 1 Tag haltbar. 0,2% Titan gelb u. 0,1% Azoblau in W. u. 10%ig. wss. NaOH. Rk. mit Chinalizarin: Man legt den Schnitt auf den Objektträger, fügt 1—2 Tropfen Reagens hinzu u. bedeckt mit dem Deckglas. Bei Azoblau u. Titan gelb verfährt man ebenso, fügt aber 1—2 Tropfen Reagens u. 1—2 Tropfen NaOH hinzu. Die Mg-Verbb. werden durch Chinalizarin

kornblütenblau, durch Titangelb rosa, durch Azoblau violett. (Wiadomości farmac. 63. 6—7. 15—17. 15/1. 1936. Warschau, Pilsudski-Univ.) SCHÖNFELD.

**Paul Meunier**, *Anwendung einer neuen Methode zur Bestimmung sehr kleiner Aluminiummengen in komplexen Medien auf Pflanzen*. Vf. hat das Anwendungsgebiet der Methode von DE BROUCKÈRE u. BELCKE (C. 1927. II. 1056) verbreitert. Bzgl. der Technik (Isolierung der störenden Kationen usw.) vgl. das Original. (C. R. hebdomadaire Acad. Sci. 199. 1250—52.) LINSER.

**H. J. Lee**, *Beobachtungen zur Bestimmung von Cystin nach Sullivans Methode, und ein Beitrag zur angenommenen Spaltung von Cystin aus Casein durch wäßriges Alkali*. Die Verss. ergaben, daß die Methode von SULLIVAN nicht geeignet ist, in Proteinhydrolysaten kleine Cystinmengen zu bestimmen. Durch sorgfältige Pufferung der Lsgg. nach einer Modifizierung dieser Methode durch LUGG werden bessere Resultate erhalten. Eine Zerstörung von Cystin bei der Behandlung von Casein mit wss. Alkali findet nicht statt. (Austral. J. exp. Biol. med. Sci. 13. 229—37. 16/12. 1935. Division of Animal Nutrition of the Commonwealth Council for Scientific and Industrial Research, at the University of Adelaide, South Australia.) TSCHERNIG.

#### d) Medizinische und toxikologische Analyse.

**S. Katzenelbogen** und **T. Czarski**, *Bewährte colorimetrische Methode zur Bestimmung von Brom in Blut und Liquor*. (Proc. Soc. exp. Biol. Med. 32. 136—37. 1934. Psychiatr. Clin. Johns Hopkins Hospital.) BOMSKOV.

**Jar. Teisinger**, *Biochemische Reaktionen von Blei im Blute*. Mit der polarograph. Methode HEYROVSKYS (Elektrolyse mit der Quecksilbertropfchenkathode) wurde die Rk. von Pb-Ionen mit Serum u. mit Erythrocyten studiert. Aus den Ergebnissen wird geschlossen, daß die Pb-Ionen im Blutserum größtenteils an die Eiweißkolloide gebunden werden. Eine Verb. mit Phosphaten ist zwar möglich, jedoch nicht bedeutungsvoll. Dies beweisen Verss. mit ausgewaschenen Erythrocyten, die mit Lsgg. von Pb-Salzen ( $Pb^{2+} = 1 \cdot 10^{-4}$ ) behandelt wurden. Hierbei konnte festgestellt werden, daß die Erythrocyten fast alle Pb-Ionen der Lsg. aufnehmen. Dabei erhöht sich auch gleichzeitig ihre Resistenz in hypoton. Lsgg., da die Pb-Ionen eine physikal. Bindung mit den Erythrocyten eingehen. (Biochem. Z. 277. 178—85. 1935. Prag, II. Klinik für innere Krankheiten u. Physikal.-chem. Inst. der Karlsuniv.) KOBEL.

**Maurice Nicloux**, *Mikrobestimmung, Submikrobestimmung und Identifizierung des Äthylalkohols*. (Vgl. C. 1935. II. 728.) Zur Mikrobest. wird ein Verf. auf folgender Grundlage beschrieben: Der A. wird in einer geschlossenen Röhre mit geringem Überschuß an  $K_2Cr_2O_7$  bei bestimmter  $H_2SO_4$ -Konz. unter  $100^\circ$  oxydiert u. der Chromatüberschuß durch Zusatz eines kleinen Überschusses an  $FeSO_4$  u. dessen Rücktitration mit  $KMnO_4$  ermittelt. Bestimmbare Mengen 0,1—4,6 mg A. Die Mikrobest. des A. in Blut, Geweben, Fil. des Organismus in W. u. a. zerfällt in Abtrennung des A. durch Dest. mit besonderen, im Original abgebildeten App. u. Best. des A. im Destillat wie vorhin. Zur Best. des A.-Dampfes in Luft benutzt Vf. besondere zylindr. Waschflaschen nach CLOEZ, von denen mit W. beschießt 4 hintereinandergeschaltet werden. Weitere Einzelheiten im Original. (Annales Fermentat. 1. 449—67. Jan. 1936.) GROSZELD.

**Josef Koller**, *Über die Durchführung und die Ergebnisse unserer Blutalkoholuntersuchungen*. Bericht über 661 auf behördliche Anordnung durchgeführte Blut-A.-Bestst., von denen die Verkehrsdelikte mit 79,3% den 1. Platz einnehmen. Bei der Mehrzahl (35,7%) lag der A.-Geh. zwischen 1,0 u. 2,0‰. Störend wirkte ein etwaiger Ä.-Geh. des Blutes, herrührend von Operationen der Verletzten in Ä.-Narkose. Vf. untersuchte die Frage, in welcher Konz. Ä. während u. nach Ä.-Narkosen im Blut vorhanden sein kann. Durch den Geruch waren schon Spuren von 0,1 u. 0,2‰ auffallend stark bemerkbar. Die Blut-Ä.-Werte lagen für das Toleranzstadium im Mittel bei 0,5‰, für das Stadium des Erwachens bei 0,69‰. Nach 5—6 Stdn. war der Ä. wieder ganz aus dem Blute ausgeschieden. Es ergibt sich demnach, daß aus Blut-Ä.-Werten unter 1,0‰ eine Ermittlung allenfalls vorhandenen A. im Ä.-Narkoseblut nicht möglich ist. (Dtsch. Z. ges. gerichtl. Med. 26. 234—41. 1936. München, Univ. Gerichtl.-Medizin. Inst.) FRANK.

**F. Künkele**, *Zur Blutalkoholbestimmung*. (Über die Verteilung des Alkohols in geronnenem Blut.) Das Verhältnis des A.-Geh. des Serums zu dem des Vollblutes wurde mit 1,2, das des Blutkuchens zu dem des Vollblutes zu 0,74 bestimmt. Der Serumfaktor 1,2 wird als prakt. verwertbar bezeichnet, dagegen kommt dem Blutkuchen-

faktor 0,74 eine geringere Bedeutung zu. (Dtsch. Z. ges. gerichtl. Med. 26. 241—44. 1936. Bonn, Univ., Inst. f. gerichtl. u. soziale Med.) FRANK.

**R. M. Mayer**, *Untersuchungen über den Alkoholfaktor  $f$  bei der Mikrobestimmung nach Widmark*. Der Alkoholfaktor  $f$  ist jene Konstante, mit der die verbrauchten  $\frac{1}{100}$  ccm Dichromat, ausgedrückt in  $\frac{1}{100}$ - bzw.  $\frac{1}{200}$ -n. Lsg., zu multiplizieren sind, um die A.-Menge, welche sich in der eingewogenen Blutmenge befunden hat, in  $\gamma$  zu erhalten. Der theoret. Wert von  $f = 1,15$  gilt für die vollständige Oxydation des A. zu  $\text{CH}_3\text{COOH}$  bei  $\frac{1}{100}$ -n. Lsgg., die von WIDMARK u. anderen Autoren angegebenen empir. Werte für  $f$  sind stets kleiner als der Theorie entspricht, bei WIDMARK  $f = 1,13$ . Der Faktor  $f$  ist bei den von WIDMARK angegebenen Vers.-Bedingungen zwar prakt. als Konstante anzusehen, in Wirklichkeit handelt es sich aber um eine variable Größe. Die  $\text{H}_2\text{SO}_4$  tritt als Teilkomponente bei der A.-Umsetzung in Erscheinung u. bewirkt teilweise Veresterung, während dies bei  $\text{P}_2\text{O}_5$  als Lösungsm. für Dichromat nicht der Fall ist. Unter dieser Voraussetzung entspricht  $f$  den theoret. Werten im Rahmen der prakt. zur Best. gelangenden A.-Mengen. A.-Bestst. nach WIDMARK lassen sich sowohl mit 1 ccm Dichromatphosphorsäure in der Vorlage wie auch mit etwas größerem Vol., um den Meßfehler beim Einfüllen zu verringern, vornehmen. (Dtsch. Z. ges. gerichtl. Med. 26. 244—50. 1936. Königsberg i. Pr., Univ., Inst. f. gerichtl. Med.) FK.

**R. M. Mayer**, *Intermittierende Alkoholresorption, Speichelalkoholkurve und Alkoholwirkung*. Gesunden Vers.-Personen wurde A. in Form von Rum oder Kognak in Mengen von 1,0—1,66 g A. absol./kg Körpergewicht gereicht u. im Verlauf von 40—70 Min. getrunken. Es zeigte sich, daß A.-Gaben von 1,2 g/kg—1,6 g/kg Körpergewicht kurzdauernde Resorptionssperren auslösten, die sich zum Teil mehrfach wiederholten u. im frühen Absturz der Blut-A.-Kurve mit nachfolgendem steilen Wiederanstieg ihren Ausdruck fanden. Derartige Resorptionsstörungen traten bisweilen bei ein u. demselben Vers. in verschiedenen langen Intervallen nacheinander mehrfach auf, erstreckten sich bis zu 8 Stdn. nach Schluß des A.-Trunkes u. führten bei einigen der Verss. zu einem A.-Defizit, das maximal 17% des konsumierten A. betrug. Da außerdem stets die Speichel-A.-Kurve verfolgt u. auf den jeweiligen Trunkenheitsgrad geachtet wurde, konnte festgestellt werden, daß das A.-Gleichgewicht oft mit großer Verzögerung, bisweilen überhaupt nicht eintrat. Entweder daß eine gewisse A.-Speicherung, verfolgbar am Verlauf der Speichel-A.-Kurve u. dem Berausungsgrad, zustande kam oder daß infolge wiederholter Resorptionssperren eine wesentlich geringere A.-Wrkg. auftrat als nach der Höhe der Blut-A.-Kurve zu erwarten war. Unter *Atropin*- u. *Eupaverin*-Wrkg. wurde in einem Vers. die ganze konsumierte A.-Menge resorbiert, die Speichel-A.-Kurve ließ in diesem Falle eine A.-Speicherung wie auch eine wesentlich verstärkte, langanhaltende Allgemeinwrkg. des A. auf den Organismus erkennen. Vf. lehnt die Anschauung WIDMARKS, daß die A.-Resorption u. -Verteilung im menschlichen Organismus lediglich auf Diffusion beruht, ab, da sich die Wirksamkeit der Capillarendothelschranke in den Speicheldrüsen erwiesen hat u. sich für die Bluthirnschranke erschließen läßt. Aus obigen Resultaten zieht Vf. die prakt. Schlußfolgerung, daß aus einmaliger Best. der Blut-A.-Konz. auch dann die Menge des wirksam gewordenen A. nicht mehr zu berechnen ist, wenn  $1\frac{1}{2}$  Stde. nach dem A.-Trunk verstrichen ist u. die Möglichkeit besteht, daß dieser in konz. Form aufgenommen wurde. Trotzdem stellt auch die einmalige Best. bei entsprechender Kritik einen wertvollen Fortschritt dar. (Dtsch. Z. ges. gerichtl. Med. 26. 250—70. 1936. Königsberg i. Pr., Univ., Inst. f. gerichtl. Med.) FRANK.

**Corbet Page Stewart und Edward Bruce Hendry**, *Die Bestimmung der Gesamtfettsäuren im Blut*. (Biochemical J. 29. 1677—82. 1935. Edinburgh, Clin. Lab. Royal Infirmary.) BOMSKOV.

**Frederick Reis und Harry H. Powers**, *Selen als Katalysator bei der Bestimmung des Nichteisweiß-Stickstoffes im Blut*. (J. Lab. clin. Med. 20. 1204—06. 1935.) BOMSKOV.

**Bertil Josephson**, *Bestimmung der Cholsäure im Blut*. (Biochemical J. 29. 1519 bis 1524. 1935. Stockholm, Carolin. Inst.) BOMSKOV.

**Andrew Gemant und Richard Vynne Southwell**, Oxford, England, *Verfahren und Einrichtung zum Messen der Viscosität von Flüssigkeiten unter Verwendung von miteinander verbundenen U-Röhren, die mit der zu untersuchenden u. einer Standardvergleichsfl. gefüllt sind*. Die in den Röhren befindlichen Fll. werden einem stark wechselnden Druck ausgesetzt, der sich durch Auf- u. Abwärtssteigen des Fl.-Niveaus in den U-Röhren erkennbar macht, wobei die Höhendifferenz von der Viscosität abhängt.



Bei stark viscosen Fl. wird auf die U-Rohre ein anderes wesentlich kleineres U-Rohr, das mit einer weniger viscosen Fl. gefüllt ist, aufgesetzt, wodurch die Höhendifferenz deutlicher erkennbar wird. — Zeichnung. (E. P. 434 994 vom 30/7. 1934, ausg. 10/10. 1935.)  
M. F. MÜLLER.

**William F. Wells**, Cambridge, Mass., V. St. A., *Analytische Untersuchung von Luft oder anderen Gasen* auf Bakterien oder Schwebestoffen durch Zentrifugieren, wobei die schwereren Inhaltsstoffe gegen einen Fl.-Film geschleudert u. dort gesammelt werden. Als Sammelfl. dient z. B. eine Agar-Agarlsg. — Zeichnung. (A. P. 2 017 483 vom 22/10. 1932, ausg. 15/10. 1935.)  
M. F. MÜLLER.

**Anton Alexander Benedetti-Pichler** und **W. F. Spikes**, Introduction to the microtechnique of inorganic qualitative analysis. Douglaston, N. Y.: Microchemical Service 1935. (189 S.) 8°. 3.00.

## H. Angewandte Chemie.

### I. Allgemeine chemische Technologie.

**F. Hoffmann**, *Säurefeste Auskleidungen aus Kohlenstoffsteinen*. Formkörper aus Kohlenstoff können als Baustoff in verschiedenen chem. Apparaturen Anwendung finden, da der gegenwärtige Stand der Herst.-Technik vielseitige Formgebung gestattet. Kohlenstoffsteine können in das Normalmaß übersteigenden Formaten bestimmten Sonderzwecken angepaßt werden. Als Folge ist eine Einsparung an Kitt u. eine Verringerung der Angriffsmöglichkeit festzustellen. Bei gleicher Porosität ist das scheinbare spezif. Gewicht der Kohlenstoffsteine merklich kleiner als das keram. Steine, eine Gewichtsersparnis, die unter Umständen auch auf die Konstruktion von Säurebehältern sich günstig auswirken kann. (Chem. Fabrik 9. 96—97. 19/2. 1936. Ratibor, Siemens-Planiawerke. Hauptlab.)  
PLATZMANN.

**M. W. Lichoscherstow**, **S. W. Alexejew** und **T. W. Schalajewa**, *2,3-Dichlorbutan als Lösungsmittel*. (Vgl. C. 1934. II. 1437.) Es wird auf die Möglichkeit der Verwendung von *Pseudobutyl*en (I), eines Nebenprod. der Gewinnung von synthet. Kautschuk nach **LEBEDEW**, verwiesen. Die unmittelbare Chlorierung von fl. I bei 0—5° in Abwesenheit von Licht liefert 89—92% *2,3-Dichlorbutan* (II), Kp. 111—120°, als Gemisch des Racemats u. der Mesoform, neben 8—10% höher chlorierter Prodd. (Kp. >120°). Bei 18° löst II nur 0,17% W. u. ist selbst bedeutend weniger l. in W. als *Dichloräthan* (Tabelle). Die Flüchtigkeit von II ist geringer als die des *Essigesters* oder *Dichloräthans* (III), jedoch größer als diejenige von *Butyl-* bzw. *Amylacetat* oder *Cellosolv*. Die hydrolyt. Spaltung von II durch W. verläuft nur wenig schneller als diejenige des *Dichloräthans* oder *Trichloräthylens* (Tabelle). Der nach **DROSDOW** u. **DROSDOW** (C. 1934. II. 2745) bestimmte Korrosionskoeff. von II ist etwas höher als derjenige von III, jedoch geringer als der von *Trichloräthyl*en (Tabelle; Cu, Pb, Fe, Zn), so daß es als Lösungsm. für Fette techn. Verwendung finden könnte. Die Löslichkeit von *Fetten*, *Wachsen*, *Harzen*, *Farbstoffen*, *Nitro-* u. *Acetylcellulose* u. a. in II wird tabellar. u. graph. angeführt. Die große Löslichkeit von Cl<sub>2</sub> in II u. die geringe Umsetzung beider miteinander erlaubt die Anwendung von II als Lösungsm. bei Chlorierungen. (J. chem. Ind. [russ.: Shurnal chimitscheskoi Promyschlennosti] 12. 705—09. 1935. Woronesh, Univ.)  
BERSIN.

**Hugo Spiel**, *Auflösungs- und Verstärkungsdiagramme für festes Kühlschalz*. Für das von der Firma **REINHARTINWERKE RUDOLF BERG**, Wien, seit 1933 gelieferte feste Kühlschalz (Kühlsalz R) wird ein Auflösungsdiagramm (° Bé), ein Verstärkungsdiagramm u. eine Gefrierpunktkurve (für Kochsalz, Kühlschalz R u. Mischsolen hieraus) dargestellt u. für die prakt. Anwendung erläutert. (Z. Eis- u. Kälte-Ind. 28. Nr. 12. 3—5. 1935. Wien.)  
R. K. MÜLLER.

**Industriegas A.-G.**, Berlin, *Körnige, poröse Füllmasse für Behälter zur Aufbewahrung von explosiven oder brennbaren Gasen* in fl., komprimiertem oder gel. Zustand, z. B. von Acetylen in Acetonlsg., dad. gek., daß anorgan. Materialien in einer Korngröße von etwa 0,5 mm abwärts — staubförmiges Gut, das durch ein Sieb von 0,1 mm Maschenweite hindurchgeht, ausgenommen — verwendet werden. (D. R. P. 624 605 Kl. 26 b vom 10/7. 1927, ausg. 24/1. 1936.)  
HAUSWALD.

**I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges.**, Deutschland, *Ausführung von Reaktionen in periodisch aufheizbaren Kammern*. In geheizten Kammern mit wärmespeicherndem

Einbau werden hintereinander ohne Zwischenschaltung einer Aufheizperiode zwei oder mehr endotherme Rkk. mit abnehmender Rk.-Temp. durchgeführt. In einem auf 1100° aufgeheizten Cowper wird z. B. ein 95%ig. Methan in ein Gasgemisch mit 1,6% CO<sub>2</sub>, 2,6% C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>, 32,0% H<sub>2</sub>, 59,2% CH<sub>4</sub> u. 4,6% N<sub>2</sub> umgesetzt u. anschließend in den auf 950° abgekühlten Cowper ein bei der Druckhydrierung von Ölen erhaltenes Gasgemisch eingeleitet, wobei ein Gemisch von 5,4% C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>, 52,6% H<sub>2</sub>, 40,6% CH<sub>4</sub> u. 1,4% N<sub>2</sub> gewonnen wird. (F. P. 782 000 vom 29/11. 1934, ausg. 25/5. 1935. D. Prior. 2/12. 1933.)

HORN.

## II. Feuerschutz. Rettungswesen.

**F. Jerofejew**, *Gasschutz in der Industrie*. Überblick über die verschiedenen Geräte u. die Anwendungsgebiete der verschiedenen Schutzmassen. (Chem. u. Verteidig. [russ.: Chimija i Oborona] 11. Nr. 9. 5—6. 1935.)

R. K. MÜLLER.

**Hermann Engelhard und Walter Stiller**, *Das Verhalten von Atemfiltern gegenüber Wassernebel*. Beschreibung von Verss., bei denen mit W.-Dampf gesätt. bzw. mit W.-Nebel beladene Gase durch akt. Kohle oder Diatomit geleitet wurden. Der verwandte Nebel mit  $3 \cdot 10^{-4}$  bis  $2 \cdot 10^{-3}$  cm Teilchenhalbmesser gleich in bezug auf Teilchengröße dem natürlichen Nebel. Beim Durchgang durch das Filter gehen zwei Prozesse nebeneinander her: Aufnahme des Nebels u. Aufnahme des den Nebel umgebenden W.-Dampfs. Die W.-Dampfaufnahme durch die Kohle vollzieht sich ebenso wie die anderer Gase oder Dämpfe, doch ist selbst bei größeren Schichtdicken (7,5 cm) die Adsorption im Gegensatz zu organ. Dämpfen noch keine vollständige. Die Aufnahme des in Nebelform vorliegenden W. erfolgt fast ausschließlich durch Ausschleuderung bzw. mechan. Filtration in den obersten Schichten des Filters. Diatomit, der nicht die hohen adsorptiven Eigg. der akt. Kohle, aber sehr große Saugfähigkeit besitzt, nimmt bei gleichen Zeiten u. Schichtdicken ebenso große Nebelmengen auf wie feuchte Kohle. — Die Aufnahme von W.-Nebel wird durch Feuchtigkeitseff. der Kohle kaum beeinflusst. Bei trockenen u. schwach wasserhaltigen Kohlen findet nach dem Durchstreichen der ersten Schichten eine starke Verdunstung der nicht abgeschleuderten Nebelteilchen statt, bei stark wasserhaltigen tritt dieser Nebelrest hindurch. (Kolloid-Z. 70. 267—73. 1935. Berlin.)

MIELENZ.

**Heinrich Herbst**, *Einfluß des Atemwiderstandes einer Gasmaske auf die Arbeitsfähigkeit des Maskenträgers*. Mit steigendem Atemwiderstand der Filtereinsätze von Gasmasken sinkt die Arbeitsfähigkeit des Maskenträgers. Vf. gibt an, daß sie bei einem Atemwiderstand bis zu 5 mm W.-Säule auf 90% sinkt, daß aber bei 10 mm nur noch 60%, bei 15 mm 30%, bei 20 mm 10% u. bei 25 mm nur noch 4% Arbeitsfähigkeit vorhanden sind. Er gelangt zu dem Schluß, daß Gasmasken mit einem Atemwiderstand von 20 mm W.-Säule u. mehr als unbrauchbar zu bezeichnen sind, während solche mit 4—6 mm Atemwiderstand das Prädikat Gut verdienen. (Chemiker-Ztg. 59. 823—24. 2/10. 1935. Berlin-Tempelhof.)

MIELENZ.

**Walther Mielenz**, *Einfluß des Atemwiderstandes einer Gasmaske auf die Arbeitsfähigkeit des Maskenträgers*. Vf. weist darauf hin, daß HERBST in seiner Arbeit (vgl. vorst. Ref.) die Möglichkeit nicht erwähnt, für Filtereinsätze mit einem Atemwiderstand von 20 mm W.-Säule u. mehr Gasmasken mit Zweivegatung (Ventilatung) zu verwenden. Bei diesen braucht der hohe Atemwiderstand nur bei der Einatmung überwunden zu werden, was wesentlich geringere Schwierigkeiten als bei der Ausatmung bietet. Damit verlieren die von HERBST abgegebenen Werturteile ihre prakt. Bedeutung. (Chemiker-Ztg. 59. 977. 30/11. 1935. Berlin.)

MIELENZ.

**Philip L. Davidson**, *Luftbewetterung*. Vf. gibt eine allgemeine Übersicht über den Verwendungszweck von Luftbewetterungsanlagen (Kühlung, Befeuchtung) im Haushalt, im öffentlichen Leben u. in den verschiedensten Industrien. — Die Konstruktion solcher Anlagen muß den Forderungen nach einer günstigen Luftverteilung, Geräuschlosigkeit usw. Rechnung tragen. — Die Art u. die Größe der Anlage sowie deren günstigster Einbau richtet sich nach dem geforderten Verwendungszweck u. nach den Wärmequellen, die die hauptsächlichste Temp.-Steigerung im Raum hervorruft, wie z. B. Maschinen, Beleuchtungskörper, Menschen, Wärmeleitung der Wände, Sonnenstrahlung, Fenster usw. Diese Einflüsse werden eingehend diskutiert u. zahlenmäßig angegeben. (Refrigerating Engng. 29. 119—24. 1935. Philadelphia, Pa., Carrier Engineering Corp.)

REUSCH.

**Harold Silman**, *Desinfektion der Luft*. Sammelbericht über den Bakteriengeh. der Luft u. seine Bekämpfung mit SO<sub>2</sub>, Formalin, Cl<sub>2</sub> u. O<sub>3</sub> mit besonderer Berücksichtigung der Methoden zur Entkeimung von Luft in Räumen mit großen Menschenansammlungen, z. B. Kinos usw. (Manufactur. Chemist pharmac. Cosmetic Perfum. Trade J. 7. 17—20. Jan. 1936.) GRIMME.

**I. A. Kudatschkow** und **K. W. Migai**, *Entlüftung der Chlorierungs- und Bleichanlagen von Papierfabriken*. Richtlinien für Entwurf u. Bau von Entlüftungsanlagen. Unters.-Ergebnisse aus einigen russ. Fabriken über Cl-Geh. der Luft mit u. ohne Entlüftung. (Papier-Ind. [russ.: Bumashnaja Promyslennost] 13. Nr. 5. 58—68.) RÖLL.

**Allan W. Ritchie**, **John du P. Langrishe**, **B. Wylam**, **R. Lessing**, **J. W. Napier** und **G. H. Gemmell**, *Rauchbekämpfung*. Zusammenfassende Wiedergabe einer Reihe von Vorträgen über die Entstehung des Rauches, die Erforschung der Luftverunreinigungen, die Einw. der Sonnenstrahlung, die Möglichkeiten der Rauchunterdrückung u. deren Voraussetzungen. (J. Soc. chem. Ind., Chem. & Ind. 54. 979—85. 8/11. 1935.) R. K. MÜLLER.

**Riedelsberger**, *Schaum als Feuerlöschmittel*. Erfahrungen werden mitgeteilt. (Petroleum 31. Nr. 50. 6—7. 23/12. 1935.) CONSOLATI.

**Soc. Italiana Pirelli**, Mailand, *Herstellung einer Filtermasse zur Entfernung von Schwebestoffen aus der Atemluft*, insbesondere zur Verwendung in Atemmaskeneinsätzen, bestehend aus Fasermaterial, wie Holzstoff oder Baumwollfasern. Weitere Ausblg. des Verf. des E. P. 433 190; C. 1935. II. 3806, darin bestehend, daß der imprägnierte Faserstoff in Form eines Filzes verwendet wird. Vgl. E. P. 433 186; C. 1935. II. 3806. (E. P. 434 700 vom 8/4. 1935, ausg. 3/10. 1935. It. Prior. 28/4. 1934. Zus. zu E. P. 433 190; C. 1935. II. 3806.) M. F. MÜLLER.

**Georges Emmanuel Zelger**, Frankreich, Seine, *Verwendung von Polyvinylacetalen als Absorptionsmittel für Halogene*, z. B. J, eventuell in Ggw. eines Halogenids, z. B. eines Metalljodids. Stark J-haltige Mutterlaugen von techn. Prozessen oder Halogene in Dampf- oder Gasform werden mit den Polyvinylacetalen (I) (z. B. dem HCHO-Acetal) in Berührung gebracht, z. B. kann man sie durch Filtermembranen aus dem Polyvinylalkohol-HCHO-Kondensationsprod. filtrieren, das J wird von dem I absorbiert. Halogenhaltige Luft kann so gereinigt werden. Das Halogen kann durch Wärme, Vakuum, Lösungsm., alkal. Lsgg., alkal. Sulfite aus I wiedergewonnen werden. Halogenhaltiges I kann als Antiseptikum (Binden, Fäden, Sonden) zum Einführen von J in andere Stoffe dienen; z. B. behandelt man J-haltiges Pulver von I mit A. oder W. u. erhält entsprechende J-Lsgg.; filtriert man das W. durch ein Filter aus I, so erhält man ein J-freies, asept. W. Leitet man Luft, die H<sub>2</sub>S, SO<sub>2</sub> oder andere schädliche Gase enthält, durch J-haltiges I, so wird sie gereinigt. Verwendung bei Gasmasken. (F. P. 784 075 vom 31/3. 1934, ausg. 22/7. 1935.) PANKOW.

### III. Elektrotechnik.

**D. Pospechow** und **A. Fokin**, *Die Anwendung von Gemischen aus Asphalt und synthetischem Kautschuk für die Isolation elektrischer Drähte*. Verss. mit verschiedenen Gemischen aus Asphalt u. synthet. Kautschuk führten zu folgenden Ergebnissen: 1. synthet. Kautschuk u. Asphalt homogenisieren bei 50—60° mit S-Pulverzusatz im Schneckenapp. u. lassen sich bei ca. 150° in CO<sub>2</sub>-Atmosphäre innerhalb ca. 1,5 Stdn. vulkanisieren. Mit steigendem Geh. an synthet. Kautschuk steigen die elast. Eigg., wobei Dehnbarkeit schneller als Festigkeit anwächst. Steigerung des Geh. an synthet. Kautschuk bringt keine merkliche Verbesserung der Festigkeit mehr. Zusatz von pulverförmigen Füllmitteln (Kaolin, Kreide) bis zu 40% gibt keine Verschlechterung der Eigg. Für Isolationszwecke ist ein Gemisch mit 15% synthet. Kautschuk u. 40% Füllmittel am geeignetsten. Die Geschwindigkeit des Alterns u. die elektr. Festigkeit sind nicht schlechter als bei Gummi aus natürlichem Kautschuk. Am geeignetsten ist die Verwendung von Bitumen mittlerer Härte, die Anwendung der Gemische aus weichen u. harten Sorten ist aber auch möglich. Die Bedeckung der Drähte erfolgt mit Hilfe einer Spritzmaschine unter Erwärmen. (Allukrainian Acad. Sci. Mem. Inst. Chem. [ukrain.: Wsseukrainska Akademija Nauk. Sapiski Institutu Chemii] 1. 287 bis 297. 1935.) v. FÜNER.

**W. Plotnikow**, **N. Grazianski** und **S. Demtschenko**, *Die Oxydisolierung der aluminieren Kupferdrähte*. (Allukrainian Acad. Sci. Mem. Inst. Chem. [ukrain.:

Wsseukrainska Akademia Nauk. Sapiski Institutu Chemii] 1. 111—18. — C. 1935. II. 2988.)

**Elmer Dershem**, *Eine Röntgenröhre mit abgeschirmtem Glühdraht für reine Röntgenspektren*. Es wird eine offene Röntgenröhre beschrieben, bei der zwischen Glühdraht u. Antikathode ein Schirm angebracht ist, der die letztere fast völlig vor sichtbarem Licht u. zerstäubtem W schützt. Die vom Heizdraht ausgehenden Elektronen werden durch ein Hilfspotential von 350 V um den Schirm herumgezogen. Die Röhre hat besondere Vorteile beim Arbeiten mit sehr weichen Strahlen u. angeschlossenen Vakuumpektrographen, da das sichtbare Licht des Glühdrahtes nicht stört u. die Antikathode frei von W bleibt. Außerdem ist die Lebensdauer des Glühdrahtes verlängert, da dieser von dem Anprall der positiven Ionen weitgehend geschützt bleibt. (Rev. sci. Instruments [N. S.] 7. 86—89. Febr. 1936. Chicago, Rycerson Phys. Lab.) BÜSS.

**Hans Vogt**, Deutschland, *Elektrischer Isolierstoff mit geringen dielektrischen Verlusten*. Er besteht aus feinsten Teilchen in der Größenordnung 10—40  $\mu$  eines Stoffes mit einem Verlustwinkel von unter  $15 \cdot 10^{-4}$ , wie Glas, Glimmer, SiO<sub>2</sub> u. keram. Stoffen, die durch ein Bindemittel mit dem gleichen niedrigen Verlustwinkel verbunden sind. Hierfür kommen in der Wärme fl. Stoffe wie Kunstharze, z. B. Polystyrol u. Kondensationsprodd. von Phenol oder Harnstoff mit Formaldehyd, feste chlorierte Naphthaline, S, Gummilack, Cellulosederivv., wie Acetyl-, Benzyl- u. Nitrocellulose, u. dgl. in Frage. Der M. können noch plastifizierende u. Färbemittel zugegeben sein. (F. P. 784 853 vom 21/1. 1935, ausg. 27/7. 1935. D. Priorr. 21., 25., 27/1. u. 7/7. 1934.) H. WESTPHAL.

**General Electric Co. Ltd.**, London, übert. von: *Patent-Treuhand-Ges. für elektrische Glühlampen m. b. H.*, Berlin, *Glühelktrode*, bestehend aus einem von einer W-Spirale umgebenen Stab aus Erdalkalimetallen u./oder Erdalkalimetalloxyden, z. B. einer Mischung von Ba u. Sr oder ihren Oxyden. Das Ganze ist eng von einem Zylinder aus BaO umgeben. Die Elektrode eignet sich besonders für Spannungsteilerröhren. (E. P. 438 683 vom 6/11. 1934, ausg. 19/12. 1935.) ROEDER.

**Walter Lehmann**, Berlin. *Betrieb von Siedekühlern, insbesondere für Vakuumentladungsgefäße*. Vor Einfüllung in die Kühlräume wird die Kühlfl. so weit entgast, daß im Betrieb keine Kp.-Erhöhung infolge Abgabe absorbierter Gase eintritt. Die Kühlfl. soll wenig oder keine freien H-Ionen enthalten; zur Aufhebung des Siedeverzuges können ihr poröse oder sandartige Stoffe, z. B. Kohle, Koks, Tonerde, Kreide usw., zugesetzt werden. Hinsichtlich der verwendeten Kühlfl. vgl. E. P. 404 283; C. 1936. I. 830. (Oe. P. 143 222 vom 14/7. 1934, ausg. 25/10. 1935. D. Prior. 19/9. 1933.) ROEDER.

**Magnavox Co.**, Fort Wayne, Ind. (Erfinder: **Joseph John Barrett**), V. St. A., *Herstellung elektrolytischer Zellen, besonders Kondensatoren*. Die vorzugsweise aus Al bestehende Elektrode wird nach Reinigung mittels einer Lsg. von NaOH, H<sub>2</sub>F<sub>2</sub> oder HNO<sub>3</sub> mittels einer vorzugsweise wss. Lsg. von CuCl<sub>2</sub> geätzt, darnach der Einw. von konz. NaOH ausgesetzt u. endlich mittels dest. W. gereinigt. Diese Behandlung der Elektrode erhöht die Kapazität der Zelle auf das Dreifache. (Aust. P. 20 083/1934 vom 9/11. 1934, ausg. 17/10. 1935. A. Prior. 11/11. 1933.) H. WESTPHAL.

**N. V. Philips' Gloeilampenfabrieken**, Eindhoven, Holland, *Photozelle*. Sie besteht aus einer Elektrode aus photoelektr., halbleitendem Stoff, z. B. Se, CuJ, Cu<sub>2</sub>O, MoS<sub>2</sub> u. dgl., die durch eine Sperrschicht von einer metall. leitenden Elektrode, z. B. aus Au, Cd u. C, getrennt ist. Die Sperrschicht besteht aus einem Stoff, der nicht aus dem Halbleiter u. möglichst auch nicht aus der Metallelektrode durch chem. Rk. gebildet ist. Sie ist vielmehr aus Kunstharz, z. B. Phenol- oder Kresolformaldehydharz u. Polystyrol, oder auch aus Paraffin, Stearin u. Papier gebildet. (Schwz. P. 178 040 vom 17/9. 1934, ausg. 16/9. 1935. D. Prior. 25/9. 1933.) H. WESTPHAL.

**N. V. Philips' Gloeilampenfabrieken**, Holland, *Fluoreszenzschirm*. Es handelt sich um einen Leuchtschirm in BRAUNschen Röhren, bei dem eine Metallschicht unter- oder oberhalb der Leuchtschicht aufgebracht ist, die zum Ableiten der elektr. Ladung dient. Diese Metallschicht besteht aus Metallen, deren F. oberhalb 1800° liegt; z. B. W oder Mo. (F. P. 792 868 vom 23/7. 1935, ausg. 11/1. 1936. D. Prior. 4/8. 1934.) FUCHS.

#### IV. Wasser. Abwasser.

**M. Rindl**, *Die Heilquellen Südafrikas*. V. (IV. vgl. C. 1933. II. 200.) Ergänzung der früheren Analysenzusammenstellungen. (South African J. Sci. 31. 173—76. Bloemfontein, Grey Univ. College.) MANZ.

—, *Die Mineral- und Heilquellen der Schweiz*. Geschichtliches u. Angaben über Mineralstoffzus. der einzelnen Quellen. Einzelheiten (Tabellen) im Original. (Mitt. Lebensmittelunters. Hyg. 26. 250—328. 1935.) GROSZSFELD.

**Jane H. Rider**, *Erfahrung mit Fluor im Wasser*. Überblick über das ausschließlich auf Grund von Zahnschädigungen auffällig gewordene Vork. von F im Trinkwasser u. die bisherigen Bemühungen zur Beseitigung des F aus dem W. (J. Amer. Water Works Ass. 27. 1516—24. Nov. 1935. Tucson, Arizona, Univ.) MANZ.

**W. Lohmann**, *Altherkömmliche und neuzeitliche Enteisung*. Überblick über Enteisungsapp. für die Mineralwasserindustrie. (Dtsch. Mineralwasser-Ztg. 40. 107—09. 7/2. 1936. Berlin-Friedenau.) MANZ.

**H. W. Streeter**, *Grenzwerte der bakteriologischen Beschaffenheit für das Rohwasser von Wasserversorgungen*. Der durchschnittliche Colititer des Rohwassers soll für Filteranlagen mit Entkeimung durch Cl unter 5000 in 100 cem bei weniger als 20 000 in 100 cem in höchstens 5% der Proben, für ausschließliche Entkeimungsanlagen unter 50 bzw. 400 bleiben, wobei der Grenzwert für das Reinwasser mit höchstens 1 in 100 cem bzw. 6 in höchstens 5% der Proben erreicht werden kann. (J. Amer. Water Works Ass. 27. 1110—19. 1935. Cincinnati, Ohio, U. S. Public Health Service.) MANZ.

**M. L. Koschkin**, *Dosierung des Ammoniaks bei der Chloraminbehandlung des Wassers*. Zusammenfassung der C. 1933. I. 1934. II. 1070. 1934. I. 3780 referierten Arbeiten. (J. Amer. Water Works Ass. 27. 1477—91. Nov. 1935. Charkow.) MANZ.

**J. S. Boissier**, *Chloramin in den Tropen*. Der Zusatz von NH<sub>3</sub> vor der längeren Zuleitung zu den Filtern ermöglichte bei relativ kleinem Verlust an NH<sub>3</sub> einen Rest-Cl-Geh. von 0,15—0,2 im Netz trotz offenen Vorratsbehälters. (Water and Water Engng. 38. 24—25. Jan. 1936. Perak and Pahang Malaya.) MANZ.

**E. L. Buller**, *Die Herstellung feiner Anthrazitkohle für Filteranlagen*. Es wird die Aufbereitung von Anthrazitkohle nach dem Rheolaveurverf. unter Verminderung des Aschengeh. von 20 auf 8% für die Verwendung als Filtermaterial beschrieben. (J. Amer. Water Works Ass. 27. 1161—65. 1935. Scranton, Pa.) MANZ.

**Hoyer**, *Die Veredlung des Speisewassers*. Überblick über bekannte Methoden der Enthärtung, Enteisung u. Entgasung. (Mschr. Text.-Ind. 51. 17—19. Jan. 1936.) MANZ.

**G. Ammer und W. Naumann**, *Kesselspeisewasseraufbereitung auf einer Ruhrzeche*. II. (I. vgl. C. 1934. II. 2724.) Siederohrschäden infolge Kesselsteinbildg. in stark belasteten Steilrohrkesseln von 15 atü wurden durch zweckmäßige Aufbereitung des Zusatzwassers mit NaOH-Phosphat, O-Anfressungen durch Entgasung des gesamten Speisewassers behoben; die Entnahme des Zusatzwassers aus dem Kühlwasserkreislauf stellt sich trotz höherer Chemikalieneaufwendungen u. stärkerer Ablangung der Kessel im Gesamtergebnis infolge verminderten Frischwasser- u. Heizdampfbedarfs günstiger. (Glückauf 71. 749—55. 1935. Essen-Bochum.) MANZ.

**Nils Westberg**, *Über die Resthärte und den Chemikalienüberschuß bei der Kalksodaenthärtung*. Für die Berechnung des CaO- u. Sodaüberschusses u. der Resthärte entwickelt Vf. Gleichungen unter folgenden Voraussetzungen: 1. Die Lsgg. werden als so verd. angesehen, daß die starken Elektrolyte völlig dissoziiert sind; 2. Nebenrkk. (Bldg. von Komplexsalzen, bas. Carbonaten usw.) treten nicht auf; 3. die Rkk. gehen bis zum Gleichgewichtszustand (es liegen keine übersätt. Lsgg. vor). Die Berechnungen werden für Mg-freie u. für Mg-haltige Lsgg. durchgeführt. Die Ergebnisse werden in zwei Diagrammen (Resthärte nach Enthärtung bei 18 bzw. 80°) ausgewertet, in denen als Abszisse der Sodaüberschuß, als Ordinate der Kalküberschuß (beide in Millimol) gewählt wird u. die Kurven für 0,2, 0,3, 0,5, 0,7, 1,0, 1,5 u. 2,0<sup>0</sup> eingetragen werden. (Tekn. Tidskr. 65. Nr. 50. Kemi 89—92. 14/12. 1935.) R. K. MÜLLER.

**Kurt Höppler**, *Die bei der Speisewasserenthärtung und der Kesselsteinentfernung mit Trinatriumphosphat erforderlichen gebräuchlichen Untersuchungsmethoden*. Für die in der Zuckerindustrie üblichen Kessel bis zu 20 atü ist bei Kondensatspeisung unter Zusatz von Phosphat eine Natronzahl von 400—600 bei einer Kesselwasserdichte bis zu 0,6<sup>0</sup> Bé angebracht. (Dtsch. Zuckerind. 111. 132—33. 1/2. 1936. Berlin.) MANZ.

**P. Schläpfer**, *Bemerkungen zur Wasseruntersuchung und Wasserreinigung im Kesselbetrieb*. Überblick über die bekannten Anforderungen an das Speisewasser für Großkesselanlagen. Bei Kleinkesseln ist bei mengenmäßig u. zeitlich richtigem Zusatz u. guter Überwachung, genügendem Abschlämmen, Zusatz von Soda, besser aber teurer von Triphosphat, zweckmäßig; organ. Steinverhütungsmittel sind nicht bedingungslos zu verwerfen; bei niedrigem Druck ist eine Mischung von Soda u. Wasserglas besser

als Wasserglas allein ohne Gefahr der Silicatsteinbildg. verwendbar. (Schweizer. Arch. angew. Wiss. Techn. 1. 11—15. 22—26. Febr. 1935. Zurich, Eidg. Materialprüfungsanstalt.)

MANZ.

**Langdon Pearse, A. E. Berry, A. M. Buswell, C. K. Calvert, H. P. Eddy, C. E. Keefer, F. W. Mohlman, Willem Rudolfs, F. M. Veatch und P. J. A. Zeller,** *Chemische Abwasserreinigung. Bericht der Kommission für Abwasserbeseitigung der Amerikanischen Vereinigung für öffentliche Gesundheitspflege.* Zusammenfassender Bericht über Entw., gewerbliche Schutzrechte, chem. Grundlagen, Kennzeichen u. Betriebsergebnisse aller Spezialverf. für Reinigung des Abwassers u. Behandlung des Klärschlammes mit Chemikalien mit einschlägiger Patent- u. Literaturübersicht. Im allgemeinen wird ein Reinigungseffekt erzielt, der zwischen der Wrkg. einer rein mechan. Klärung u. der biol. Verf. liegt. Zeitweilige Verwendung von Chemikalien ist angebracht bei Absetzanlagen unter außergewöhnlichen Verhältnissen, ferner als Ergänzung oder Entlastung biol. Anlagen u. bei gewerblichen Abwässern. (Sewage Works J. 7. 997—1108. Nov. 1935.)

MANZ.

**Struve,** *Die Erweiterung der biologischen Abwasserreinigungsanlage in Bergedorf.* Die aus Emscher Brunnen u. Tropfkörpern bestehende Anlage wurde durch Dywidag-Brunnen u. mit Rücksicht auf die Erzeugung einer größeren Menge landwirtschaftlich wertvollen Düngerschlammes durch eine Belebtschlammanlage unter Verzicht auf die infolge des hohen Grundwasserstandes unmögliche Verregnung von Abwasser erweitert. (Gesundheitsing. 59. 80—82. 8/2. 1936. Hamburg.)

MANZ.

**K. Imhoff,** *Abwasserklärbecken in England.* Große Beckenabmessungen bewirken bei mangelnder Faulfähigkeit gewerblichen Schlammes u. bei Abscheidung der Hauptmenge des Schlammes in Vorbecken einen Ausgleich gewerblicher Abwasserstöße u. eine Verminderung der gel. organ. Stoffe durch Selbstreinigung. Gründliche Entschlammung des Mischwassers durch größere Regenwasser- u. Rückhaltebecken ist wichtiger als biol. sich nur auf Trockenwetterabfluß erstreckende Reinigung. (Gesundheitsing. 59. 106—09. 22/2. 1936. Essen.)

MANZ.

**F. W. Mohlman,** *Die Beseitigung des Abwasserschlammes.* Überblick; für die Neuanlage in Chicago wurde mit Rücksicht auf die Ausschaltung von Faulbecken u. großen Schlamm-trockenplätzen die Trocknung u. Verbrennung des Frischschlammes mit Kohlezusatz unter Verbindung mit dem Kraftwerk der Kläranlage gewählt. (Sewage Works J. 7. 979—90. Nov. 1935. Chicago, Ill. Sanitary District.)

MANZ.

**L. W. Haase,** *Über die Notwendigkeit elektrischer pH-Messungen auf dem Wasser- und Abwassergebiet.* Die colorimetr. pH-Messung mit Indicatorpapieren ergibt infolge der Abhängigkeit des Umschlagpunktes von der Beschaffenheit der Fl. nur bei der Kontrolle chem. Aufbereitungsanlagen mit gleichmäßigen Wasserverhältnissen zuverlässige Werte, wenn die Färbungen vorher durch Vergleich mit einem elektr. Kontrollapp. geeicht worden sind. Bei sehr weichem W., Talsperrenwasser, ergibt colorimetr. Messung Abweichungen bis zu 1,0 pH. Für wechselnde Verhältnisse ist elektr. Messung mit Hilfe einer für W.- u. Abwasserunters. angepaßten Sonderausführung vorzuziehen; an Stelle der mit Rücksicht auf die Änderung des CO<sub>2</sub>-Geh. zu vermeidenden Wasserstoffelektrode ist die Chinhydronelektrode zufolge der raschen Ausföhrung der Messung bis zu pH-Werten von 9,5 mit 0,01—0,02 Einheiten Genauigkeit genügend. (Chem. Fabrik 9. 67—69. 5/2. 1936. Berlin-Dahlem, Preuß. Landesanstalt für Wasser-, Boden- u. Lufthygiene.)

MANZ.

**G. A. Hawkins, H. L. Solberg und A. A. Potter,** *Die Viscosität von Wasser und überhitztem Dampf.* Messungen der Viscosität des W. im Bereich von 93,3—403,3° u. des überhitzten Dampfes im Bereich von 444,4—555,6° bis zu Drucken von 246 ata mit Hilfe eines Viscosimeters nach LAWACZEK; die Viscosität des W. ist Funktion der Temp., der Einfluß des Druckes ist unbeachtlich. (Trans. Amer. Soc. mech. Engr. 57. 395—400. Okt. 1935. Lafayette, Ind.)

MANZ.

**Georg Gad,** *Eine einfache Methode zur Bestimmung von Blei im Trinkwasser.* Die Empfindlichkeit der Sulfidfärbung wird durch vorherige Überföhrung in Na-Plumbit erhöht, so daß bis zu 0,15 mg/l Pb direkt erkennbar sind; Störung durch Al u. Zn wird durch Arbeiten in alkal. Lsg., durch Fe mit Seignettesalzzusatz, durch Cu durch Zusatz von KCN behoben. Man setzt zu 100 ccm W. 5 ccm 50%ig. Seignettesalzlsg., 3 ccm 27%ig. NaOH, 2 Tropfen 10%ig. KCN-Lsg., 2 Tropfen Na<sub>2</sub>S-Lsg. nach WINKLER u. vergleicht Färbung nach 1—2 Min. (Gas- u. Wasserfach 79. 105—06. 15/2. 1936. Berlin-Dahlem, Preuß. Landesanstalt für Wasser-, Boden- u. Lufthygiene.)

MANZ.

**E. W. Johnston** und **W. R. Edmonds**, *Störung des Restchlornachweises durch Algen*. Inhaltlich ident. mit der C. 1935. II. 1589 referierten Arbeit. (J. Amer. Water Works Ass. 27. 1717—24. Dez. 1935. Ontario, Canada, Dept. of Health.) MANZ.

**Maschinenfabrik Buckau R. Wolf A.-G.**, Deutschland, *Abwasserklärung*. Man beseitigt Trübungsstoffe aus beliebigen, z. B. städt., Abwässern, insbesondere aber solchen der Braunkohlenverarbeitung nach dem Schaumschwimmverf. gegebenenfalls unter Zusatz Faser- u. Schleimstoffe enthaltender Abwässer der Zellstoff- bzw. Papiergewinnung. Zur Schaumerzeugung dient gegebenenfalls eine Sondervorr. Bei faserstoffhaltigem Abwasser kann das Schaumschwimmverf. derart durchgeführt werden, daß man dem Abwasser erst ein Fällmittel, wie Al-Salze oder sonstige Elektrolyte, darauf den aus einem abgezweigten Anteil des Abwassers gegebenenfalls unter Zusatz von Schaumstoffen gewonnenen Schaum zumischt, u. es dann in Absetzräume leitet, gegebenenfalls unter Zusatz von bekannten Ausflockungsmitteln für Faserstoffe u. nach Bedarf auch noch von Schaumstoffen beim Eintritt in den Mischraum. Zur Entfernung der in verfilztem Zustand aufschwimmenden Trübungsstoffe dient eine Sondervorr. (Zeichnungen). (F. PP. 791 989, 791 990 u. 791 991 vom 2/7. 1935, ausg. 20/12. 1935 D. Priorr. 8/1., 18/1. u. 3/1. 1935.) MAAS.

**Emlyn Anthracite Colliery Ltd.**, England, *Behandeln von Dispersionen*, z. B. häuslichen oder gewerblichen *Abwässern* (Ton-, Kohle-, Aschesuspensionen, Textilabwässer), Abfallölen usw., mit flockend wirkenden Gelen, die aus Stärkeaufschwemmungen durch Behandlung mit neutralen Metallsalzen oder deren Gemischen in der Wärme u. unter Rühren erhalten werden. Als besonders geeignete Metallsalze werden  $\text{CaCl}_2$ ,  $\text{ZnCl}_2$  u.  $\text{HgCl}_2$ , als zweckmäßige Temp. solche zwischen 70 u. 150° genannt. Die koagulierend wirkenden Gele, die durchsichtig u. von gummiartiger Konsistenz sind, können mit bekannten Stoffen konserviert werden. Die zu behandelnden Dispersionen, wie Kohlen-schlamm oder Gangart enthaltende Washwässer, werden alkal. eingestellt u. 1 cbm z. B. mit 20—40 g des koagulierend wirkenden Gels, das zuvor mit beliebigen Mengen W. verd. wird, versetzt. Die Ausflockung der Dispersionen kann, gegebenenfalls nach einer Vorreinigung, auch kontinuierlich erfolgen. (F. P. 791 853 vom 21/2. 1935, ausg. 18/12. 1935. E. Priorr. 16/3., 9/4. u. 22/5. 1934.) KITTLER.

**M. Diénert**, *Alimentation en eau des villes. Evacuation des eaux usées et des eaux résiduaires*. Livre 1: *Epuration des eaux et assainissement des cours d'eau*. 3<sup>e</sup> ed. Paris: Léon Eyrolles 1936. (507 S.) gr. 8<sup>o</sup>. 60 fr.

## V. Anorganische Industrie.

**Pedro Roca**, *Die Fabrikation der Flußsäure*. Überblick u. Beschreibung der Verff. von ECKELT u. von MAYER. (Quim. e Ind. 12. 236—38. 1935.) R. K. MÜLLER.

**L. Kowalczyk**, *Versuch der theoretischen Berechnung der Ammoniaksynthese nach der Fausermethode*. II. (I. vgl. C. 1936. I. 607.) Vf. gibt eine Wärmebilanz des Kontaktapp. unter Berücksichtigung der Wärmeverluste durch Leitung u. Strahlung u. berechnet die Heizfläche des Wärmeaustauschers u. der Kontaktkammer, die Wärmeübertragungskoeff. u. die Wärmeverteilung bei den Heizgasen u. den beheizten Gasen entlang der Oberfläche der erhitzten Kontaktkammer. Allgemein wird aus den Berechnungen gefolgert: bei tieferen Temp. erfolgt der Anstieg der Rk.-Ausbeute mit zunehmendem Druck rascher; die Gasgeschwindigkeit ist nach dem Wärmeübertragungskoeff. dem angewandten Temp.-Gefälle bzw. der Heizfläche des Kontakt-raumes zu regeln, unter Berücksichtigung des Einflusses der Verweilzeit auf die Ausbeute; der Wärmeübertragungskoeff. ist im untersuchten Falle im Wärmeaustauscher etwa halb so groß wie im Kontaktapp.; unter den errechneten Rk.-Bedingungen wird eine Ausbeute von 10%  $\text{NH}_3$  im Endgas erzielt, die jedoch durch Herabsetzung der Gasgeschwindigkeit erhöht werden kann. (Przemysł Chem. 19. 192 bis 207. 1935.) R. K. MÜLLER.

**Cz. Grabowski**, *Bemerkungen zu den Arbeiten von L. Kowalczyk über die technische Ammoniaksynthese*. (Vgl. vorst. Ref.) Vf. wertet die Bedeutung der Unters. von KOWALCZYK hinsichtlich der Verwertung vorliegender Daten über die physikal. Eig. zur Erforschung der theoret. Grundlagen von techn. Synthesen in Gasphase. (Przemysł Chem. 19. 207—09. 1935. Warschau, Techn. Hochsch., Inst. f. allg. u. chem. Maschinenkunde.) R. K. MÜLLER.

**A. J. Makowetzki und M. A. Osstroumow**, *Über die Löslichkeit der Phosphorsäure*. Beim Naßverf. der  $H_3PO_4$ -Fabrikation aus Phosphoriten erhält man höchstens 25%  $P_2O_5$  enthaltende Lsgg. Es wurde versucht zwecks Anreicherung, die  $H_3PO_4$  aus der wss. Lsg. mit Lösungsmm., welche mit W. nicht mischbar sind, zu extrahieren.  $H_3PO_4$  ist prakt. unl. in Chlf.,  $CCl_4$ , fl.  $SO_2$ , Toluol, Bzn., Solaröl, Terpentinöl; l. in Bzl. zu etwa 1%. Mit A., Accton u. dgl. bilden wss.  $H_3PO_4$ -Lsgg. homogene Lsgg. A. bildet mit 98%ig.  $H_3PO_4$  eine homogene Lsg., bei Vermischen mit wss.  $H_3PO_4$  ist die Schichtenbildg. sehr gering. Mit *Isoamylalkohol* läßt sich  $H_3PO_4$  aus wss. Lsg. herauslösen, u. zwar um so besser, je konzentrierter die  $H_3PO_4$ -Lsg. ist; der Extraktionsgrad ist am höchsten ausgehend von einer ca. 42%ig.  $H_3PO_4$ -Lsg. Für die in der Praxis erhältlichen  $H_3PO_4$ -Konz. müßte man die Zahl der Isoamylalkoholausschüttelungen sehr hoch nehmen; bei 7 Ausschüttelungen würde man aus  $H_3PO_4$ -Lsgg. von 16—30% etwa die Hälfte der Säure herauslösen können. Aussalzen von  $H_3PO_4$  aus der wss. Lsg. mit  $CaCl_2$  führt zu keinen prakt. Ergebnissen. Bei Einleiten von  $NH_3$  in eine 60%ig. isoamylalkoh.  $H_3PO_4$ -Lsg. schieden 80% der  $H_3PO_4$  als trockenes  $NH_4$ -Salz aus. (Trans. Kirov's Inst. chem. Technol. Kazan [russ.: Trudy Kasanskogo chimiko-technologitscheskogo Instituta im. S. M. Kirowa] 1934. Nr. 3. 103—06. 1935.) SCHÖNF.

**S. A. Iofa, J. B. Brutzkuss und W. J. Wengerowa**, *Elektrochemische Reinigung von Phosphorsäure*. Bei der Elektrolyse As-haltiger Phosphorsäure (0,015% As) scheidet sich das As z. T. als an der Kathode festhaftender Nd., z. T. als Schlamm aus. Bei 50° u. 0,005—0,0125 Amp./qcm Stromdichte an Cu-Kathoden scheiden sich die letzten As-Mengen sehr langsam aus. Bei Zugabe von Cu-Ionen (Cu:As  $\geq$  4:1) wird die Ausscheidung (als Cu-As-Verb.) beschleunigt. Die kathod. Abscheidung von Pb aus  $H_3PO_4$  erfordert ein Kathodenpotential von —0,355 V (50°). Bei kathod. Stromdichten von 0,005—0,01 Amp./qcm wird Pb an Cu-Kathoden aus 82%ig. Säure in 16 Stdn. auf  $10^{-4}$ — $10^{-5}$  % ausgeschieden. Als Anodenmaterial dient Pt. Die anod. Stromdichte kann bis 1 Amp./qcm betragen,  $O_2$ -Entw. ist der einzige Anodenvorgang. Bei gleichzeitiger Anwesenheit von As u. Pb in  $H_3PO_4$  scheidet sich an Cu-Kathoden, trotz seines unedleren Potentials, erst das Pb aus, dann As. Bei Zugabe von Cu-Ionen (Cu:As  $\geq$  4:1) scheidet sich aber zuerst As bis auf Spuren aus, erst dann beginnt die Ausscheidung von Pb. Die Klemmenspannung (bei 50°) beträgt 4,3 V; für die Reinigung von 1 t Säure von 70—75% bei 50° sind 15000—20000 Amp.-Stdn. erforderlich, entsprechend 65—68 kWh. Der Kathodenschlamm muß abfiltriert werden. Die Methode ist zur Reinigung elektrotherm. erzeugter  $H_3PO_4$  für Genußzwecke brauchbar. (Chem. J. Ser. B. J. angew. Chem. [russ.: Chimitscheski Shurnal. Sser. B. Shurnal prikladnoi Chimii] 8. 840—47. 1935. Moskau, Technolog. Abt. d. Inst. f. Düngemittel.) BAYER.

**N. S. Nikolajew und S. M. Kamorgorodski**, *Über die Herstellung von Magnesium- und Bariumfluorid*. Der Einfluß von Temp., Rk.-Dauer, Säuregh. bei der Herst. der Fluoride durch doppelte Umsetzung von Mg- oder Ba-Verb. ( $MgCl_2$ ,  $MgSO_4$ ,  $MgCO_3$ ;  $BaCl_2$ ,  $BaS$ ) mit NaF in wss. Lsg. oder in Suspension wird untersucht. Während bei  $BaF_2$  stets leicht filtrierbare Prodd. mit 92—97%  $BaF_2$  erhalten werden, wird ein gut filtrierbares, 80—85%ig.  $MgF_2$  nur beim Arbeiten mit  $H_2SO_4$ -Zusatz u. in der Hitze erzielt. Ohne  $H_2SO_4$ -Zusatz entsteht ein Doppelsalz  $MgF_2 \cdot NaF$ . Reineres  $MgF_2$  wird erhalten beim Umsatz von MgO oder  $MgCO_3$  mit HF. (J. chem. Ind. [russ.: Shurnal chimitscheskoi Promyschlenosti] 12. 1047—50. 1935.) BAYER.

**E. I. du Pont de Nemours & Co., Inc., Del.**, übert. von: **Joseph S. Reichert**, Niagara Falls, N. Y., *Halbarmachen von Wasserstoffsperoxydlösungen*. Geringe Mengen Pyrophosphat oder  $H_4P_2O_7$  werden den Lsgg. zugesetzt u. deren Säuregrad dann auf ein  $p_H$  zwischen 1 u. 7 eingestellt. Die Zusatzmenge des halbarmachenden Mittels beträgt 0,025—1,5  $H_2P_2O_7$  im Liter  $H_2O_2$ -Lsg. Das  $p_H$  beträgt vorteilhaft 1,5 bis 4,5. (A. P. 2 027 838 vom 12/9. 1932, ausg. 14/1. 1936.) HOLZAMER.

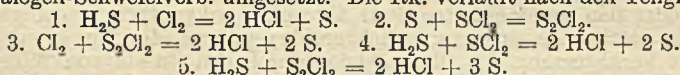
**Koppers Co. of Delaware**, übert. von: **Joseph A. Shaw**, Pittsburgh, Pa., V. St. A., *Gewinnung von Schwefelwasserstoff*.  $H_2S$ -haltige Gase, die verhältnismäßig wenig  $CO_2$  enthalten, werden mit einer Fl., die aus Alkaliphenolat u. sauren Teigbestandteilen, z. B. Kresol, mit 10 (Gew.-%) Alkali u. 15 Säuren der angegebenen Art bestehen, gewaschen. In der Hauptsache wird  $H_2S$  absorbiert, der dann mittels Dampf im Gegenstrom in konz. Form ausgetrieben wird.  $CO_2$  kann durch der Fl. zugegebene Kalkmilch gebunden werden. Der  $H_2S$  wird zu  $SO_2$  verbrannt, das auf  $H_2SO_4$



verarbeitet wird, u. zwar nach dem Stickoxyd- oder dem Kontaktverf. Die Vorr. ist beschrieben. (A. P. 2 028 125 vom 8/1. 1932, ausg. 14/1. 1936.) HOLZAMER.

**Dow Chemical Co.**, übert. von: **Leonard C. Chamberlain** und **George W. Hooker**, Midland, Mich., V. St. A., *Jodgewinnung*. J<sub>2</sub>-haltige natürliche Salzlsgg. werden mittels Säure (H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, HCl) angesäuert (nicht über p<sub>H</sub> = 3) u. mit einem Oxydationsmittel (Cl<sub>2</sub>), das nur in solcher Menge angewendet werden darf, daß keine HJ-Bldg. eintritt, vorteilhaft in Ggw. eines weniger starken Oxydationsmittels, z. B. HNO<sub>2</sub>, behandelt. Das freigesetzte J<sub>2</sub> wird dann mittels eines Luftstromes ausgetrieben u. bei einer über dem Taupunkt liegenden Temp. über akt. Kohle geleitet. Etwa 95% des J<sub>2</sub>-Geh. werden adsorbiert. Die noch J<sub>2</sub>-haltige Luft wird wieder zurückgeleitet. Die beladene akt. Kohle wird nun mit einer Alkalihydroxydls. beim Kp. behandelt, um die Bldg. von Jodat zu verhindern. (A. P. 2 028 099 vom 29/12. 1932, ausg. 14/1. 1936.) HOLZAMER.

**Wingfoot Corp.**, Wilmington, Del., übert. von: **Albert M. Clifford**, Stow, O., V. St. A., *Herstellung von Halogenwasserstoff*. Das Halogen wird mit H<sub>2</sub>S in Ggw. einer fl. Halogen-Schwefelverb. umgesetzt. Die Rk. verläuft nach den Teilgleichungen:



Cl<sub>2</sub> u. H<sub>2</sub>S werden in einem vorzugsweise mit einem Gemisch aus SCl<sub>2</sub> u. S<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> berieselten Rk.-Turm umgesetzt, die abziehenden Gase dann durch Kondensation von SCl<sub>2</sub> befreit u. zur Entfernung der Reste Chlor-Schwefelverb. mit einem Toluol-Xylogemisch gewaschen. Die Ausgangsgase brauchen nicht in molekularen Mengen verwendet zu werden. Die Rk.-Temp. soll zwischen 50 u. 70° liegen. (A. P. 2 028 087 vom 12/12. 1933, ausg. 14/1. 1936.) HOLZAMER.

**Emil Hene**, London, *Aktive Kohle*. Akt. Kohle wird SiO<sub>2</sub> durch Hydrolyse von Si-Estern einverleibt, gegebenenfalls unter Zugabe von Fullererde. Beispiel: 9 g fein verteilte akt. Kohle u. 1 g Fullererde werden mit 32 cem alkoh. Si(OC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>4</sub> (12%<sub>v</sub>) gut vermischt. Die plast. M. wird dann in Formstücke umgewandelt u. bis zur Erhärtung gelagert, worauf sie auf 150° erhitzt wird. Es entsteht dann Silicagel unter Entweichen des A. Diese akt. M. besitzt ein starkes Adsorptionsvermögen für Gase u. ist sehr hart. (E. P. 440 411 vom 18/6. 1934, ausg. 30/1. 1936.) HOLZAMER.

**I. A. C. (Società per L'Industria Articolli di Caoutchouc e per Materiali Protettivi et Antigas)**, Italien, *Geformte aktive Kohle*. Kohlenstoffhaltige Ausgangsstoffe werden nach dem Mahlen mit einer sauren ZnCl<sub>2</sub>-Lsg. getränkt, dann nochmals gemahlen, bis ein fl. Brei entsteht u. dann auf 100—110° erhitzt. Die Dauer der Erhitzung hängt von der Härte der Ausgangsstoffe ab. Der Brei wird dann in Formen gefüllt oder durch Siebplatten gedrückt u. unter Vermeidung der Aufblähung auf 200° erhitzt. Die Formlinge werden dann bei 700—720° calciniert u. nach dem Erkalten ausgewaschen. (F. P. 792 814 vom 1/7. 1935, ausg. 11/1. 1935. It. Prior. 4/7. 1934.) HOLZAMER.

**Solvay & Cie.**, Belgien, *Herstellung regelmäßig geformter Stücke aus geschmolzenen Stoffen*. Die M. wird aus dem schmelzfl. Bad auf eine mit Rillen versehene Walze aufgebracht, in diesen zum Erstarren gebracht u. in regelmäßige Stücke zerteilt. Das Verf. dient z. B. zur Herst. geformter Stücke aus NaOH, CaCl<sub>2</sub>, Alaun u. dgl. Stoffe mit einem scharfen F. (F. P. 781 201 vom 13/11. 1934, ausg. 11/5. 1935. Holl. Prior. 30/12. 1933.) HORN.

**Kali-Forschungs-Anstalt G. m. b. H.**, Deutschland, *Überführung von Chlor-kalium in agglomerierte Massen*. Durch Zusatz von 4—8% Kieserit oder einer entsprechenden Menge eines anderen Mg-Salzes wird die Temp., bei der ein Zusammensintern der einzelnen Salzkörnchen eintritt, erheblich herabgesetzt, ohne daß der F. des KCl erreicht wird. (F. P. 790 017 vom 2/9. 1935, ausg. 12/11. 1935. D. Prior. 7/6. 1934.) BRÄUNINGER.

**Carlo Adamoli**, Mailand, *Herstellung von Natriumberylliumfluorid aus Beryllium, Aluminium und Kieselsäure enthaltenden Erzen*. Zu F. P. 768 810; C. 1934. II. 4005 ist nachzutragen, daß Temp. von 550—800° angewendet werden können. (Schwz. P. 179 080 vom 5/2. 1934, ausg. 1/11. 1935.) MAAS.

**Samuel Kremen**, New York, N. Y., V. St. A., *Herstellung von Zinksulfid*. Eine innige Mischung von Zinkamalgam u. S wird unter Erwärmen zur Rk. gebracht, worauf das gebildete ZnS vom Hg durch Dest. u. den vorhandenen Hg-Sulfiden abgetrennt wird. (A. P. 2 027 440 vom 12/5. 1931, ausg. 14/1. 1936.) NITZE.

**Hughes-Mitchell Processes Inc.**, übert. von: **Thomas A. Mitchell** und **Royal L. Sessions**, Denver, Col., V. St. A., *Herstellung von Zinksulfid* unter Verwertung von NaCl im Kreislauf. ZnCl<sub>2</sub> wird mit BaS umgesetzt; das BaCl<sub>2</sub> wird mit Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> umgesetzt u. das entstandene NaCl wird mit H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> wieder zur Rk. gebracht. Die entstehende HCl wird zum Lösen von ZnO benutzt. Zeichnung hierzu. (A. P. 2 028 162 vom 8/1. 1932, ausg. 21/1. 1936.) NITZE.

[russ.] **Leonid Alexandrowitsch Kusnetzow** und **I. D. Schwarz**, *Allgemeine Technologie des Carbids u. Calciumcyanamids*. Moskau-Leningrad: Onti 1935. (407 S.) Rbl. 0.50.

## VI. Silicatchemie. Baustoffe.

**Friedrich Heimes**, *Anwendung der Theorien über den Glaszustand auf einige besondere Eigenschaften der Emails*. Glasteilchen eines Glases mit großen Molekülen absorbieren an ihrer Oberfläche offenbar mehr Gas als solche mit kleineren. Ein amorpher oder fein kristallisierter Stoff absorbiert bekanntlich in der gleichen Gewichtsmenge stärker als ein ursprünglich grobkristalliner, der fein gepulvert wurde. Da bei der Verkleinerung der Glasbausteine durch den Zusatz von Mineralisatoren eine Annäherung an das kristalline Gebiet erfolgt, so ist damit gleichzeitig eine abnehmende Adsorptionstendenz verknüpft. Da im Adsorptionsvermögen nur kleine Unterschiede ermittelt wurden, glaubt der Vf., daß die verschiedenen große Zähigkeit für das Verh. des Emails ausschlaggebend ist. In Emails, die hauptsächlich oder allein mit Gas getrübt werden sollen, müssen große Moleküle angestrebt werden. (Sprechsaal Keramik, Glas, Email 69. 87—90. 103—06. 13/2. 1936.) PLATZMANN.

**L. Stuckert**, *Kann die metallische Unterlage den Ausfall der Emaillierung beeinflussen?* Eisen als Grundlage von Email begünstigt das Emaillieren dann, wenn das Eisen möglichst rein ist. Andererseits wird die Emaillierung beeinträchtigt durch gewisse schädliche Beimengungen, wie Schwefel in höheren Mengen oder in örtlichen Anhäufungen. Auch ein Geh. an Fremdkörpern, wie Schlacke oder Gase in Form von Blasen u. Lunkern wirkt schädlich. Der C-Geh. in gebundener Form beeinträchtigt unterhalb gewisser Grenzwerte die Emaillierung nicht, sofern der Kohlenstoff in der relativ stabilen eutektoiden Form des Perlits anwesend ist. Schädlich ist dagegen das Vorhandensein von Kohlenstoff in stark metastabiler Phase als Zementit. Die Gleichmäßigkeit des Gefüges ist ebenfalls Voraussetzung für einen günstigen Ausfall des Emailierverf. bei Blech. Ein wichtiger Faktor ist endlich die reine, gleichmäßige u. von allen Verunreinigungen freie Oberfläche des Gußeisens oder Eisenbleches. (Glas-hütte 66. 160—64. 29/2. 1936.) PLATZMANN.

**J. Nappée**, *Die Fehler bei der Emaillierung*. Tabellar. Zusammenstellung der auftretenden Fehler, ihrer Herkunft u. ihres Aussehens. Diskussion von Einzelfällen. Auszug aus dem Werk des Vf. über die „Fehler bei der Emaillierung, deren Aussehen, Ursprung u. Vermeidung“. (Céramique, Verrerie, Emailerie 3. 81—83. 125—26. 197—98. 1935.) PLATZMANN.

**A. E. Badger**, *Die Läuterung von Natron-Kalk-Magnesiagläsern*. Die Neigung eines SiO<sub>2</sub>-CaO-MgO-Glases der üblichen Zus. für Maschinenbetrieb, gispig zu werden, ließ sich beseitigen durch Erhöhung des MgO-Geh. gegenüber dem CaO-Geh.; dabei blieb die Gesamtmenge CaO + MgO unverändert. (Glass Ind. 16. 369. Dez. 1935.) RÖLL.

**A. J. Holland** und **W. E. S. Turner**, *Die Ritzhärte von gehärtetem Tafelglas*. In 5 Vers.-Reihen werden gewöhnliches u. gehärtetes Tafelglas mit dem Diamanten bzw. einem Schneiderädchen geritzt. Unter gleichen Bedingungen war die Breite der Ritzfurche für beide Gläser gleich. Der Schnitt im gehärteten Glas war sauberer als im gewöhnlichen, das viel Aussprünge zeigte. Doch lösten sich nach einigen Stdn. an den Seitenwänden der Ritzfurche gekrümmte Splitter ab. Aus ihrer Krümmung berechnen Vf., daß die Zugspannung in der Mitte der Tafel 10 000—53 000 kg/qcm beträgt. (J. Soc. Glass Technol. 19. Trans. 221—30. 1935. Sheffield, Univ., Dept. of Glass Technol.) RÖLL.

**Otto Krause** und **Eberhard Keetman**, *Zur Kenntnis der keramischen Brennvorgänge*. III. *Der Einfluß der Brennbedingungen auf die Strukturänderungen*. (II. vgl. C. 1936. I. 2798.) Drei in ihren Quarz- u. Feldspatgehh. systemat. ab-

gewandelte, unter verschiedenen Brennbedingungen gebrannte Hartporzellanmassen wurden untersucht: a) auf Veränderungen des spezif. Gewichtes, b) unter Anwendung der planimetr. Gesteinsanalyse auf Veränderungen von Menge, Kornzahl u. Korngröße des Quarzes (SEITZscher Integrationstisch), c) auf das Wachstum der Mullitkristalle mkr. mit Hilfe eines Okularschraubenmikrometers. Die Verflüssigung des Feldspates beginnt bereits bei 1100° durch Bldg. eines Kieselsäure-Feldspateutektikums. Das eigentliche Schmelzen tritt erst bei höherer Temp. ein; es überlagert die Eutektikumbldg. Die beim Brand gebildete Feldspatschmelze löst den Quarz. Bei isothermer Erhitzung läßt sich die Quarzauflösung in Abhängigkeit von der Zeit annähernd durch die Funktion  $e_0 - e = k \cdot \log t$  darstellen, in der  $e_0$  den ursprünglich vorhandenen,  $e$  den nach der Zeit  $t$  noch vorhandenen Quarzgeh. u.  $k$  eine Konstante bedeuten. Die Verss. ergaben, daß die gelöste Menge abhängiger von der Menge an vorhandenem Quarz als von der an Feldspat ist, womit sich die Auffassung des Quarzes als „Flußmittel“ rechtfertigt. Das Aufnahmevermögen des fl. Feldspates für Quarz ist so groß, daß ein im Grenzfall vorhandener Einfluß der Feldspatmenge auf die Quarzlg. nur an der Temp.-Abhängigkeit des Auflösungsvorganges ermittelt werden kann. Der Temp.-Koeff. der Konstante obiger Funktion ist bei den feldspatreicheren Massen prakt. gleich u. höher als bei der feldspatärmeren M., in der offenbar dadurch der Auflösungsvorgang behindert ist. Beim Lösungsvorgang verschwand zuerst die feineren Quarzteilehen, wodurch mit fortschreitender Erhitzungszeit eine Erhöhung des mittleren Korndurchmessers beobachtbar wird. Aus den der Auflösung durch die Feldspatschmelze unterworfenen Quarzmengen läßt sich die M. glasig-amorpher Phase errechnen; sie nimmt gleichmäßig mit dem Log. der Brenndauer zu. Reduzierende Ofenatmosphäre beschleunigt nur unter 1000° die Auflösung des Quarzes. Die Menge des entstehenden Mullits läßt sich nicht sicher feststellen. Nach röntgenograph. Verss. u. Verss. von R. RIEKE u. W. SCHADE wird gefolgert, daß die Menge des entstehenden Mullits durch die Menge der in den Versatz eingeführten Tonsubstanz bestimmt wird. Das Wachsen der Mullitkristalle erfolgt nur bei hoher Temp. u. bei isothermer Erhitzung nach der Funktion  $l = b \cdot \log t$ , wobei  $l$  die mittlere Länge der Mullitkristalle nach der Brennzeit  $t$  u.  $b$  die Geschwindigkeitskonstante bedeuten. Aus den Unters. ergibt sich die Bldg. des Mullits derart, daß wegen der geringen Löslichkeit des Mullits im Feldspat nur geringe Anteile von der schmelzfl. Phase aufgenommen werden. Die unl. Mullitkristalle vergrößern sich oberhalb 1200° wahrscheinlich auf Kosten der kleinen Kristalle mit einer Geschwindigkeit, die maßgeblich durch den seinerseits wieder von der Viscosität des Feldspatflusses abhängigen Diffusionskoeff. beeinflusst wird. Wichtig ist endlich die Feststellung, daß eine Verlängerung der Brennzeit bei Temp. unterhalb der Höchstbrenntemp. weder einen Fortschritt des Mullitwachstums, noch der Quarzauflösung ergibt, sondern daß ein Stillstand aller strukturellen Veränderungen eintritt. (Sprechsaal Keramik, Glas, Email 69. 45—47. 57—59. 73—75. 85—87. 23/1. 1936. Breslau, Techn. Hochschule. Keram. Inst.)

PLATZMANN.

**Marcel Lépingle**, *Die Anwendung physikalisch-chemischer Prinzipien auf die Herstellung hochkieselsäurehaltiger feuerfester Erzeugnisse.* (Vgl. C. 1935. II. 3279.) Es wird der gegenwärtige Stand der Wissenschaft mit Bezug auf die allotropen Modifikationen der Kieselsäure — Umwandlung von Quarz in Tridymit u. Cristobalit — behandelt unter besonderer Berücksichtigung der D.- u. Volumenänderungen mit steigender Temp. Hinsichtlich der Anwendung dieser Erkenntnisse auf die Herst. von Dinasteinen werden die Quarzarten auf ihre Eignung besprochen u. insbesondere auch der Einfluß von Katalysatoren auf die Umwandlung des Quarzes u. die entsprechende Abnahme der D. diskutiert. (Ind. chim. belge [2] 7. 43—55. Febr. 1936.)

PLATZM.

**I. A. Alexandrow**, *Physikalisch-chemische Eigenschaften eisenhaltiger Zemente.* Vf. gibt in mehreren Tabellen die physikal.-chem. Konstanten von verschiedenen zusammengesetzten Klinker- (13 Proben) u. Zementproben (12 Proben) an u. leitet daraus die Möglichkeit der Herst. von hochwertigen eisenhaltigen Zementen ab. (Ukrain. chem. J. [ukrain.: Ukrainski chemitschni Shurnal] 10. 76—83. 1935.)

V. FÜNER.

**Yoshiaki Sanada**, *Über die Feinmahlung von Zement. IV. Über die Druckfestigkeit des Klinkers.* (Vgl. C. 1934. II. 2877.) Aus 8 verschieden stark gesinterten Portlandzementklinkern offenbar gleicher chem. Zus. wurden Probekörper (Zylinder 1,6 × 2 cm) hergestellt. Ihre Druckfestigkeit steigt mit zunehmendem Raumgewicht des Klinkers fast geradlinig von ca. 100 auf 600 kg/qcm, wenn das Raumgewicht von 1,8 auf 3,1 ansteigt. (J. Soc. chem. Ind., Japan [Suppl.] 38. 722 B—23 B. Dez. 1935. [Nach engl. Ausz. ref.]

ELSNER v. GRONOW.

**Hans Kühl und Dzung-Hsien Lu**, *Die Abhängigkeit des Schwindens der Portlandzemente von physikalischen und chemischen Einflüssen.* (Mitt. zementtechn. Inst. Techn. Hochschule Berlin 53. 5—47. 1935. — C. 1936. I. 407.) ELSNER v. GRONOW.

**E. Suenson**, *Säurebeständigkeit der Zementrohre.* Ausführlicher Bericht über die Tätigkeit eines Sonderausschusses: *Halbbarkeit von dän. Zementrohren.* — *Aggressive Einw. von W. auf erhärteten Zement* (Löslichkeit der Ca-Verbb. in CO<sub>2</sub>-freiem u. CO<sub>2</sub>-haltigem W., Bindungsformen der CO<sub>2</sub> im W.). — *Verss. mit Rohren, die CO<sub>2</sub>-haltigem W. ausgesetzt werden:* bei längerem (3¼ Jahre) Durchleiten von W. mit 0,2 at Überdruck zeigen Portlandzementrohre nur bei fehlerhafter Herst. mangelnde D., Molerzementrohre sind weniger haltbar, mit Teer oder Asphalt imprägnierte Portlandzementrohre (1:5 bzw. 1:4) sind zwar so dauerhaft wie reine Zementrohre (1:2), zeigen aber Blasen, die die Dichtigkeit herabsetzen. — *Verss. mit Mörtelprismen:* untersucht wird die Abhängigkeit der Mörtelfestigkeit von der Art der Lagerung in der ersten Woche (in W. oder in feuchter Luft), Festigkeitsverlust bei W.-Tränkung (bei lufttrockenem Portlandzementmörtel ca. 30%), Säurebeständigkeit von Portland-, Velo- u. Molerzement (Biege- u. Druckverss.: Molerzement bei gleichem Mischungsverhältnis dem Portlandzement etwas überlegen, Velozement etwa gleichwertig; Druckfestigkeit wird durch Säureangriff stärker herabgesetzt als Biegefestigkeit), Einfluß der Imprägniermittel auf Festigkeit u. Säurebeständigkeit (Teer u. Asphalt nur dickfl. wirksam, Wasserglas u. Seife prakt. ohne Wrkg. bzgl. Festigkeit u. Säurebeständigkeit). — *Fehlerquellen bei Wasserdichtheitsverss. mit rohrförmigen Probekörpern:* period. Schwankungen der Wasserdurchlässigkeit, Zunahme der W.-Durchlässigkeit in den ersten Vers.-Stdn., Abnahme im weiteren Verlauf des Vers., Nachweis des Verdampfens von W. in den Poren der nach dem trockenen Oberflächenzustand als wasserdicht zu bezeichnenden Rohre. (Ing.-vid. Skrifter Ser. B. Nr. 15. 1—251. 1935. Kopenhagen.) R. K. MÜLLER.

**A. Steopoe**, *Über die Einwirkung von Meerwasser auf erhärteten Zement.* Im Meerwasser wird Beton durch Korrosion u. durch Treiben zerstört, allerdings um so weniger, je dichter er ist. Aggressive Lsgg. bewirken, daß die im erhärteten Zement befindliche HCl-l. Kieselsäure in unl. Gel verwandelt wird; wird jedoch dabei Mg(OH)<sub>2</sub> ausgeschieden, so wird das Gel infolge Mg-Hydrosilicatbildung wieder HCl-l. Traß, dessen hoher Geh. an reaktionsfähiger Kieselsäure die Bldg. von Ca-Hydrosilicaten zur Folge hat, wirkt schützend, weil die unter Einw. der aggressiven Lsgg. sich bildenden SiO<sub>2</sub>-Gele die Betonporen verstopfen. (Ciment și Beton 3. 321—34. Nov./Dez. 1935. [Orig.: rumän.; Ausz.: dtsch.]) GURIAN.

**Serban Solacolu**, *Über hydraulische Zusätze für Mörtel und Betone.* Vf. untersucht die Eignung von rumän. Puzzolan u. rumän. Hochofenschlacke (38% SiO<sub>2</sub>, 17,5% R<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 34,6% CaO, 4% MgO, 5,2% MnO) als hydraul. Zusatz. Der untersuchte Puzzolan verhält sich ähnlich dem Traß von Slănic, besitzt aber diesem gegenüber den Vorteil, daß er in natürlichem Zustande pulverförmig ist. Die Hochofenschlacke stellt einen wertvollen hydraul. Zusatzstoff dar. (Ciment și Beton 3. 277—95. 1935. Bukarest, Techn. Hochsch., Lab. f. Baustoffe u. Keramik. [Orig.: rumän.]) R. K. MÜ.

**M. Pulfrich**, *Kies und seine Eigenschaften.* (Tonind.-Ztg. 59. 567—69. 1935. Berlin, Chem. Lab. f. Tonindustrie.) SCHUSTERIUS.

**Hans Diegmann**, *Asbest in Isoliermassen.* (Vgl. C. 1935. I. 2064.) Kurze Angaben über Verwendung u. Verarbeitung von Asbest zu *Wärmeisoliertmitteln.* (Gummi- u. Asbest-Ztg. 35. Nr. 2. 3—4. 25/1. 1936.) SKALIKS.

**A. B. Getzelew**, *Die Anwendung von gebranntem Dolomit in Lösungen und Fabriken.* Bei 700—720° gebrannter Dolomit eignet sich zur Herst. von MgCl<sub>2</sub>-Lsgg. Er kann ferner zur Herst. farbiger Stukkaturen, für Verkleidungsplatten, architekton. Abgüsse u. dgl. verwendet werden. Für Stukkaturarbeiten werden zweckmäßig zur Erhöhung der Plastizität der Lsgg. 5—6% Ton zugesetzt. (Baumater. [russ.: Stroitelnyje Materialy] 1935. Nr. 6. 39—42.) R. K. MÜLLER.

**A. Kogan und L. Schwarzbud**, *Über die Anwendbarkeit einiger ukrainischer Granite für säurebeständige Bauten.* (Vgl. C. 1935. I. 612.) Die untersuchten Granite werden mit Wasserglas u. Na<sub>2</sub>SiF<sub>6</sub> auf säurefeste Kitten verarbeitet, deren Haltbarkeit nach 30-std. Einlegen in 10, 50 u. 78%ig. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (im letzteren Falle unter Zusatz von 1,5% HNO<sub>3</sub>) u. in Oleum (20% SO<sub>3</sub>) untersucht wird. Geprüft wird hierbei Gewichtsänderung u. Dauerdruckfestigkeit. Außer in rauchender H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> zeigen die Granite befriedigende Eignung als Kittbestandteil. (Chimstroi [russ.: Chimstroi] 7. 429—31. 1935. Odessa, Ukr. wiss. chem. Forsch.-Inst.) R. K. MÜLLER.

**Josef Hrdlička**, *Studium der Homogenität des Glases*. Mittels einer Projektionsmethode wurde die Unhomogenität einiger tschechoslowakischer Gläser hinsichtlich der Schlierenerscheinung untersucht u. mit der Polarisationsunters. der Spannung im Glas verbunden. Zwischen beiden Erscheinungen dürfte ein Zusammenhang bestehen, jedoch war er nicht bei allen Mustern nachweisbar. (Sklářské Rozhledy 13. 3—7. 1936.)

SCHÖNFELD.

**W. Świątoslawski**, *Über ein Durchflußcalorimeter zur Untersuchung der Erhärtungswärme des Zements*. (Vgl. C. 1935. II. 3280.) Mit Hilfe des früher (C. 1936. I. 2395) beschriebenen Labyrinthcalorimeters wird das Auftreten eines schwach ausgebildeten Minimums zu Beginn der Erhärtung von Zement u. eines nach verschiedener Zeitdauer darauffolgenden Maximums bestätigt. Es zeigt sich, daß die Lage des Maximums nicht nur von der Art des verwendeten Zements, sondern auch von der Menge des Anmachwassers abhängt: bei abnehmender W.-Menge wird das Maximum früher erreicht, zugleich ändert sich auch die maximal entwickelte Wärmemenge, die bei abnehmender W.-Menge im untersuchten Falle zunächst etwas ansteigt, dann rasch abnimmt. (Przemysl Chem. 19. 183—86. 1935. Warschau, Techn. Hochsch., Phys.-chem. Lab. u. Chem. Forschungslab.)

R. K. MÜLLER.

**Arnold Rhode**, *Die Eignungsprüfung des Betons*. Die zur Zeit in Deutschland üblichen Prüf- u. Gütevorschriften für Zemente u. Betonzuschlagstoffe sowie für den Beton selbst werden zusammenfassend mitgeteilt. (Allg. Brauer- u. Hopfen-Ztg. 76. 175—76. 26/2. 1936.)

ELSNER V. GRONOW.

## VII. Agrikulturchemie. Schädlingsbekämpfung.

**F. W. Parker**, *Krystallharnstoff als Düngemittel*. Krystallharnstoff hat D. 0,80, ist also bedeutend voluminöser als die anderen N-Dünger. Er ist hygroskopischer als  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ , weniger hygroskop. als die Nitratdünger. Mischung mit anderen I. Düngemitteln erhöht die Hygroskopizität. Düngertechn. übertrifft Harnstoff alle anderen N-Dünger. (Amer. Fertilizer 84. Nr. 2. 7. 26. 25/1. 1936. Wilmington [Del.].)

GRIMME.

**V. T. Stoutemyer und F. B. Smith**, *Die Wirkungen von Natriumchlorid auf Rasenpflanzen und -böden*. Verss. mit NaCl mit u. ohne  $\text{P}_2\text{O}_5$ -Beigabe bei verschiedenen Gräsern u. Weißklee. NaCl wirkte teils stimulierend, teils schädigend. Letztere Wrkg. des NaCl konnte durch  $\text{P}_2\text{O}_5$ -Gabe in gewisser Beziehung aufgehoben werden. Der Gesamtgeh. an austauschfähigen Basen des Bodens wird durch NaCl erniedrigt. (J. Amer. Soc. Agron. 28. 16—23. Jan. 1936. Ames [Iowa].)

GRIMME.

**F. König**, *Der Einfluß der Kalisalzdüngung auf Wert und Wirkung des Wirtschaftsfutters*. Die Auswertung von Fütterungsversuchen aus den Jahren 1931—1934. (Vgl. C. 1936. I. 150.) (Ernährg. d. Pflanze 32. 21—27. 15/1. 1936. Steinach b. Straubing [Ndrbay.], Studienges. f. prakt. Düngungsfragen in d. Grünlandwirtsch.)

LUTH.

**M. Popp**, *Die Düngewirkung der Magnesia*. (Vgl. POPP, CONTZEN u. NIESCHLAG, C. 1936. I. 1293.) Eingehende Besprechung älterer u. neuerer Arbeiten über die MgO-Frage u. die sie beeinflussenden Faktoren (Geh., Kalkzustand u. Säuregrad des Bodens, Austauschfähigkeit der Bodenionen, Geh. des Bodens an Tonbestandteilen, Pufferung des Bodens durch Humus, Wrkg. der Kationen u. der ernährungsphysiol. Einfluß des Mg). Trotz im einzelnen noch bestehender Unklarheiten kann festgestellt werden, daß je nach der Bodenart die MgO-Frage durch ausreichende Kalkdüngung oder durch reichliche Anwendung von Stalldünger zu lösen ist. (Landwirtsch. Versuchsstat. 124. 129—52. 1936. Oldenburg.)

LUTH.

**E. G. Doerell**, *Theoretische und praktische Erfahrungen über die Rolle der Superphosphat-Phosphorsäure im Handlungspflanzenbau*. Sowohl bei Gurken, wie Tomaten wurden durch Superphosphatdüngung Ertrag u. Güte wesentlich gesteigert, während  $\text{P}_2\text{O}_5$ -Mangel Schädigungen hervorrief, bei ersteren Weich- u. Hohlwerden, bei letzteren Aufplatzen. Tomaten reagieren sehr scharf auf einen  $\text{P}_2\text{O}_5$ -Mangel im Boden u. das näher beschriebene Krankheitsbild ist schon im Alter von 8—10 Tagen einwandfrei erkennbar; starker  $\text{P}_2\text{O}_5$ -Mangel kann zu einem völligen Zusammenbruch des Organismus führen. Im allgemeinen werden im Schrifttum für den  $\text{P}_2\text{O}_5$ -Entzug der Tomaten viel zu niedrige Zahlenwerte angegeben. (Superphosphat [Berlin] 11. 121—23. Dez. 1935. Prag.)

LUTH.

**E. G. Doerell**, *Theoretische und praktische Erfahrungen über die Rolle der wasserlöslichen Phosphorsäure im Handlungsgewächsbau*. (Vgl. vorst. Ref.) Der im all-

gemeinen zu niedrig angegebene Nährstoffentzug des Hopfens beträgt durchschnittlich in kg/ha: 107 N, 32 P u. 81 K (3,3 : 1 : 2,5), unter Berücksichtigung der Ausnutzbarkeit sind zu düngen in kg/ha: 134 N, 128 P u. 133 K (1 : 1 : 1). P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-Mangel verursacht das „Braunspitzigwerden des Hopfens“, sowie die Ausbildung langer grober Spindeln u. großer Zapfen. Tabak muß außer Stallmist ca. 45 kg tatsächlich aufnehmbare P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>/ha erhalten. P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-Mangel verursacht Blattfleckenkrankheit, Qualitätsverschlechterung u. Reifeverzögerung. Bei steigendem K- u. sinkendem P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-Geh. der Nährslg. wird der Zuckergeh. des Tabakpreßsaftes (durchschnittlich eine 2—4%<sub>ig</sub>. Zuckerlsg.) erniedrigt u. umgekehrt. (Superphosphat [Berlin] 12. 1—5. Jan. 1936. Prag.) LUTHER.

**J. Clarens und H. Margulis**, *Beitrag zur Kenntnis der gegenseitigen Einwirkung von Phosphaten und Böden. II. Einwirkung von Kalk auf Monocalciumphosphat in Gegenwart von wasserfreiem Calciumsulfat.* (I. vgl. C. 1934. II. 2122.) Unter den früher angewandten Bedingungen wird der Einfluß des CaSO<sub>4</sub> auf die Fällung von Ca(H<sub>2</sub>PO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> durch Ca(OH)<sub>2</sub> untersucht. Zunächst fällt nur CaHPO<sub>4</sub> aus, dann tritt rasch daneben Ca<sub>3</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> auf, dessen relative Menge bei Ggw. von mehr CaSO<sub>4</sub> rascher zunimmt als bei Ggw. einer geringeren Menge CaSO<sub>4</sub>. Bei genügender Menge Ca(OH)<sub>2</sub> erfolgt die Fällung vollständig als Ca<sub>3</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>. Von einem bestimmten Augenblick an bewirkt ein weiterer Zusatz von Ca(OH)<sub>2</sub> keine weitere Zunahme der gefällten Menge P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> mehr; von diesem Punkt an scheint der Zusatz von Ca(OH)<sub>2</sub> nur noch zur Umwandlung von CaHPO<sub>4</sub> in Ca<sub>3</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> verwendet zu werden. — Für die prakt. Anwendung von Superphosphat bei kalkarmen Boden ergibt sich die Folgerung, daß der Dünger zweckmäßig nur aufgestreut wird ohne Durchmischung mit größeren Mengen Erde; eine Durcharbeitung erfolgt erst nach einiger Zeit, wenn unter der Einw. des W. weitgehende Umwandlung des P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> in CaHPO<sub>4</sub> eingetreten ist. (Bull. Soc. chim. France [5] 2. 1980—85. 1935. Toulouse, Landw. Inst., Chem. Lab.) R. K. MÜLLER.

**F. Sekera**, *Über die Tiefenwirkung von Superphosphat und Thomasmehl.* Die Tiefenwrkg. von Superphosphat (SP) u. Thomasmehl (TM) ist vom Boden u. der Intensität der W.-Zufuhr abhängig. Die Tiefenwrkg. der Dünger-P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> vollzieht sich in 2 aufeinanderfolgenden Perioden. In der ersten ist letztere vom Boden noch nicht festgelegt, bewegt sich also nach Maßgabe ihrer W.-Löslichkeit; in der zweiten dagegen ist sie bereits festgelegt u. bewegt sich dann nach Maßgabe dieser Festlegung. SP entfaltet in der 1. Periode bei rascher W.-Zufuhr (Begießen) eine wesentlich größere Tiefenwrkg. als bei langsamer Zufuhr (natürliche Beregnung). Die Nachwrkg. der 1. W.-Zufuhr bleibt im späteren Verlauf der Tiefenwrkg. erhalten, d. h. bei rascher W.-Zufuhr erzielt SP eine unnatürlich große Tiefenwrkg. In der 2. Periode wirkt eine solche hemmend auf die Tiefenwrkg. des SP. Die des TM ist in beiden Perioden bei natürlicher Beregnung größer als beim Begießen, d. h. TM wirkt bei langsamer Befeuchtung des Bodens rascher als beim Begießen. Bei der Unters. der Frage mittels Gefäßvers., ob SP oder TM als Kopfdünger rascher wirkt, dürfen die Gefäße nicht begossen, sondern müssen natürlich beregnet werden. Der von WILHELMJ (vgl. C. 1936. I. 148 u. früher) erhobene Einwand gegen das Begießen von Kopfdüngungsvers. besteht also zu Recht. Bei allen Unters., die sich mit der Beweglichkeit der Nährstoffe im Boden beschäftigen, muß die Befeuchtung des Bodens sich in den Grenzen der natürlichen Beregnung halten, da durch rasche W.-Bewegung im Boden unnatürliche Bedingungen geschaffen u. falsche Ergebnisse erhalten werden. (Phosphorsäure 5. 665—94. 1935. Wien, Hochschule f. Bodenkultur.) LUTHER.

**G. S. Fraps**, *Ausnutzbarkeit der Phosphorsäure von feingemahlener Gesteinsphosphaten.* Weicherdiges Phosphat u. feingemahlener Hartphosphat sind in der P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-Wrkg. dem Superphosphat besonders auf neutralen u. bas. Böden bedeutend unterlegen. In sauren Böden steigt die P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-Ausnutzung erheblich an. (United States Dep. Agric. Off. exp. Stat. Texas. Bull. Nr. 509. 12 Seiten. 1935. Brazos County [Texas].) GRIMME.

**K. Nehring**, *Zur Frage der Phosphorsäuredüngung auf Moorwiesen.* In Fortsetzung früherer Verss. (ZIELSTORFF u. NEHRING, C. 1933. II. 2046) zeigte sich bei 5 jährigen Feldverss. mit 4 verschiedenen Phosphaten auf Moorwiesen eine von Jahr zu Jahr zunehmende starke Wrkg. der P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-Düngung (über 30 dz/ha Heu Mehrertrag in manchen Jahren). Auf stark saurem Hochmoorboden u. mäßig saurem Übergangsmoor erbrachten Superphosphat, Thomasmehl u. 2 Rohphosphate die gleichen Erträge. Die P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-Aufnahme war stets bei ersterem am höchsten, bei den letzteren am niedrigsten. Die Unterschiede waren auf dem stark sauren Boden nicht beträchtlich, auf dem schwach sauren dagegen wesentlich höher, was auf den Einfluß der verschiedenen Rk.-Ver-

hältnisse zurückgeführt wird. Auf den  $P_2O_5$ -Mangelteilstücken erreichte der  $P_2O_5$ -Geh. nicht die Werte, die man von einem n. Heu verlangen muß. Infolge des  $P_2O_5$ -Mangels trat hier eine von Jahr zu Jahr zunehmende Verschlechterung des Bestandes ein. (Phosphorsäure 5. 641—56. 1935. Königsberg i. Pr., Agrik.-chem. Inst. d. Univ.) LUTHER.

**Antonín Němec**, *Über den Einfluß der Phosphorsäuredüngung auf das Fichtenwachstum in den Pflanzgärten.* Mehrjährige Verss. ergaben, daß  $P_2O_5$ -Düngung, insbesondere die mit Thomasmehl, einen dauernd günstigen Einfluß auf das Wachstum der Fichtenkulturen ausübte. Während im 1. Jahre nach dem Auspflanzen in die Schlagfläche der Zuwachs bei allen 3 Teilstücken (Ungedüngt, Superphosphat u. Thomasmehl) fast der gleiche war, hatten im nächsten Jahre die Thomasmehlkulturen die übrigen im Höhenwachstum erheblich überholt. (Phosphorsäure 5. 695—705. 1935. Prag-Dejvice, Inst. f. forstl. Biochemie u. Pedologie d. Staatl. Forstl. Vers.-Anstalten.) LUTHER.

**Antonín Němec**, *Die Wirkung der Kalidüngung auf das Wachstum junger Fichten in den Pflanzgärten.* Mehrjährige Verss. zeigten, daß eine K-Düngung der verschulten Fichtenpflanzen die spätere Entw. der Fichten in Kulturen dauernd günstig beeinflusste, da sie nicht nur eine vorübergehende Wachstumssteigerung, sondern gleichzeitig die innere Nährstoffausrüstung der Pflanzen bewirkte (erhebliche Steigerung des K-Geh. in der Trockensubstanz u. Asche der Nadeln). Bei 1- u. 2 jährigen Pflanzen wirkte Kainit weit weniger günstig als 40 er K-Salz u. auch die Abgänge waren hoch (20 bzw. 23%), während er im 3. u. 4. Jahre die gleichen Wachstumssteigerungen erbrachte wie letzteres. In einem anderen Vers. wirkte sich das 40 er Salz trotz des höheren Cl-Geh. des Bodens besser aus als Kalimagnesia, allerdings waren bei ersterem größere Abgänge durch Frühfröste zu verzeichnen als auf den anderen Teilstücken. (Ernährg. d. Pflanze 32. 67—70. 15/2. 1936. Prag, Inst. f. Forstl. Biochemie u. Pedologie.) LUTHER.

**Erhard Robert Wiesner**, *Die Bedeutung des Superphosphats für die Forellenteichwirtschaft.* Durch Superphosphatdüngung der Fischteiche wurden die Erträge verdoppelt, die Besatzdichte konnte bis zu 100% erhöht werden, die Verluste wurden sehr niedrig gehalten u. Brutfeinde sowie die lastigen Fadenalgen zurückgedrängt. (Superphosphat [Berlin] 11. 127—31. Dez. 1935. Lämberg-Waltersdorf, Fischzuchtanstalten.) LUTHER.

—, *Die Kalkverluste in den leichten Böden. Der Einfluß verschiedener Dünger.* Bericht über die jahrzehntelangen Verss. mit Roggen u. Gerste der Landw. Vers.-Station in Woburn (England) über die Kalkung u. den Einfluß verschiedener Dünger auf die Acidität der leichten Böden. (Ind. chimique 22. 811—12. Nov. 1935.) LUTHER.

**A. W. Blair, A. L. Prince und S. H. Winterberg**, *Der Einfluß der Bodenreaktion ( $pH$ ) auf die Erntehöhe und den Futterwert von Heu.* Aus den Verss. ging hervor, daß mit dem Ansteigen des Boden- $pH$  der N-Geh. des geernteten Heues u. der Erntertrag ansteigen. Dabei zeigte sich, daß eine Beigabe von Dolomitmalk besser wirkte als von reinem Kalk. Außerdem waren die 2. u. 3. Schnitte nährstoffreicher als der erste. (United States Dep. Agric. Off. exp. Stat. New Jersey. Bull. 586. 8 Seiten. 1935. New Brunswick [New Jersey].) GRIMME.

**J. Stoklasa**, *Die Erhöhung der physiologischen Verbrennung bei Vorhandensein von Kalium und Phosphor in der Zelle und Verhinderung des Erfrierens der Pflanze. Beitrag zur Verhinderung katastrophaler Frostschäden an landwirtschaftlichen Kulturpflanzen.* Ohne P-, K- u. Na-Ionen geht der Atmungsprozeß nicht in voller Energie vor sich u. die physiol. Verbrennung erfährt eine Depression, die bei ungünstiger Witterung, vor allem bei O-Mangel im Boden u. ungewöhnlicher Kälte, zum Erfrieren führt. Sind dagegen Luft-, P-, K- u. Na-Ionen in genügender Menge in Proto- u. Karyoplasma enthalten, wird im allgemeinen das Erfrieren, namentlich der zarten Keimlinge, hinausgeschoben. (Ernährg. d. Pflanze 32. 27—31. 15/1. 1936. Prag.) LUTHER.

**Angelo Rossini**, *Wirkung der Schwefelwässer von Viterbo auf die Saatkeimung und die Wirksamkeit des Schlundröhrenepithels.* Aus den eingehenden Verss. läßt sich folgern, daß die Schwefelwässer von Viterbo einen ausgesprochen stimulierenden Reiz auf die Keimung von Weizen u. Linsen ausüben, wenn die zunächst beobachtete Verzögerung überwunden ist. Die Stimulierung hält auch bei weiterer Bewässerung der Pflanzen an u. bewirkt gewisse Erntesteigerungen. Bei diesen Vorgängen zeigt das W. von Bulicame eine etwas größere Wrkg. als das von Bagnaccio. (Ann. Chim. applicata 25. 541—57. Okt. 1935. Rom.) GRIMME.

**Piero Testoni**, *Wirkung einiger Schwefelmineralwässer auf die Saatkeimung und die Pflanzenentwicklung.* (Vgl. vorst. Ref.) Die Schwefelwässer von Teleso u. Tivoli bewirkten im Vergleich zu n. W. einen stimulierenden Einfluß auf Keimung u. Entw. von Weizen u. Linsen. (Ann. Chim. applicata 25. 558—63. Okt. 1935. Rom.) GRIMME.

**G. Truffaut und I. Pastac**, *Selektive Einwirkung von Farbstoffen auf die Pflanzen.* Die organ. Sulfocarbostoffe wirken intensiv schädigend auf das Pflanzenwachstum, doch sind die Krautgewächse bedeutend anfälliger als die Halmgewächse. Die Verss. der Vff. zeigen, daß es bei geeigneter Auswahl des Farbstoffs u. seiner Konz. gelingt, auf Getreidefeldern Hederich u. Disteln ohne Schädigung des Getreides zu vernichten. Die Anwendung kann schon vor dem Auflaufen der Unkräuter u. muß spätestens im Jugendstadium geschehen. Näheres im Original. (Quatorz. Congr. Chim. ind. Paris 1934. Commun. 2. 6 Seiten. 1935.) GRIMME.

**C. G. Akhurst**, *Verwendung von Unkrautgiften bei der Regelung der natürlichen Bodenbedeckung.* Natriumchlorat u. arsenhaltige Mittel (z. B. Natriumarsenit) waren bei der Bekämpfung von *Gleichenia linearis* u. *Lycopodium cernuum* am wirkungsvollsten, zeigten jedoch gegenüber *Alang-Alang* u. ähnlichen Grasarten sowie gegen strauchförmiges Unkraut keinerlei Wrkg. (J. Rubber Res. Inst. Malaya 6. 111—20. Dez. 1935.) RIEBL.

**H. W. Hulbert und L. V. Benjamin**, *Trockenanwendung von Chloraten.* Aus den Verss. ergibt sich, daß die Chlorate gute Erfolge bei der Zerstörung von Unkräutern besitzen, wobei eine Trockenbehandlung des Bodens ebenso gut wirkte wie die Gabe in Lsg. oder als Spritzmittel. (United States Dep. Agric. Off. exp. Stat. Idaho. Circular Nr. 74. 6 Seiten. 1935. Moscow [Idaho].) GRIMME.

**A. Bunting und T. D. Marsh**, *Wirkungen von Natriumchlorat als Mittel zur Unkrautbekämpfung bei Ölpalmen.* In Mengen von 14 engl. Pfund pro Ar u. Monat war NaClO<sub>3</sub> ohne schädliche Wrkg. auf die Ölpalme. (Malayan agric. J. 24. 22—25. Jan. 1936.) SCHÖNFELD.

**J. Feytaud und P. de Lapparent**, *Über die Verwendung von Harz- und Terpen-substanzen bei der Herstellung von Insekticiden.* Sammelbericht über die Verwendung von Terpentinöl u. ähnlichen Zubereitungen zur Herst. von Derrisextrakten u. deren Zubereitungen. (Bull. Inst. Pin [3] 1935. 241—42. 15/12.) GRIMME.

**E. W. Bousquet, P. L. Salzberg und H. F. Dietz**, *Neue Kontaktinsekticide aus Fetalkoholen.* Schädlingsbekämpfungsverss. mit Mischungen von Hexyl-, Octyl-, Decyl-, Lauryl-, Myristyl-, Cetyl- u. Stearyl-rhodanat mit Kaliumoleat nach der Methode PETERSON. Bisher lassen sich noch keine exakten Schlüsse bzgl. der besonderen Wrkkg. der Alkyle ziehen. Fest steht die gute insekticide Wirksamkeit der Rhodanide u. die Verträglichkeit durch die Kulturpflanzen in den wirksamen Konz. (Ind. Engng. Chem. 27. 1342—44. Nov. 1935.) GRIMME.

**W. Barthels**, *Vapogen: Die neue Methode zur Mühlen- und Silodurchgasung.* Die Anlage besteht aus einem Gaserzeuger, in dem eine Fl. verdampft wird, die durch ein Düsen-system verteilt wird. Innerhalb 6 Stdn. wird alle Stdn. 15 Min. lang begast. Das Gas ist für Menschen unschädlich. (Mühle 73. 139—42. 31/1. 1936.) HAEVECKER.

**B. Germar**, *Versuche zur Bekämpfung des Kornkäfers mit Staubmitteln.* Vergleichende Verss. mit Naaki (Quarzmehl), gepulvertem Kieselsäurehydrat, Futterkalk, China-Clay u. Talkum, wobei nur die beiden ersten sich als brauchbar zur Kornkäferbekämpfung erwiesen. Geldlich tragbar ist nur die Verwendung von Naaki. Seine Wrkg. beruht auf starkem W.-Entzug aus den Käfern. Zur Entwesung von Kornhaufen genügt ein Zusatz von 1<sup>0</sup>/<sub>0</sub>. Eine Schädigung des Getreides in bezug auf Keimkraft u. Auflaufen wurde nicht festgestellt. (Z. angew. Entomol. 22. 603—30. Jan. 1936.) GRIMME.

**L. Schmitt**, *Aus der Praxis der Bodenuntersuchung.* Darst. der Handhabung der allgemeinen Bodenunters. u. der Ermittlung des Kalk-, K- u. P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-Bedarfes, Hervorhebung einiger der zahlreichen Schwierigkeiten, die bei der Übertragung der Unters.-Ergebnisse auf die landwirtschaftliche Praxis auftreten können, sowie Besprechung einiger typ. Beispiele. (Ernährg. d. Pflanze 31. 424—30. 15/12. 1935. Darmstadt.) LUTHER.

**G. W. Musgrave**, *Anleitung zur Messung von Niederschlagwasserverlusten im Boden durch Oberflächenablauf, Perkolations, Verdampfung und Transpiration.* Beschreibung eines prakt. App., dessen Einrichtung aus den Figuren des Originals zu ersehen ist. (Soil Sci. 40. 391—401. Nov. 1935.) GRIMME.



**J. Fialkow und A. Galperina, Chloridbestimmung im Boden.** Vff. beschreiben folgendes Verf. zur Cl-Best. in Bodenauszügen: Der W.-Auszug aus 100—200 g Boden wird auf 80 ccm eingedampft, zur Zerstörung von Humusstoffen zuerst mit NaOH bis zur alk. Rk. dann mit einigen Krystallen  $KMnO_4$  versetzt u. 5 Min. im sd. W.-Bad erwärmt; zu der fast erkalteten Lsg. wird  $H_2SO_4$  u. Oxalsäure bis zum Erhalten einer farblosen Lsg. zugesetzt. Bei sehr humusreichen Böden wird zur Koagulation der Kolloide der Boden im Tiegel auf 300—350° vorerhitzt. Zur Titration der Chloride (Lsg. war meistens ca. 0,01-n.), werden 1,5—2 ccm frischer Diphenylaminblauslg. (3 Tropfen 1%ig. Lsg. von Diphenylamin in konz.  $H_2SO_4$  werden mit 10 ccm 1-n.  $H_2SO_4$ -Lsg. gemischt u. mit 0,2—0,3 ccm 0,1-n.  $K_2Cr_2O_7$ -Lsg. versetzt) zugegeben u. mit  $AgNO_3$  auf beständige Violettfärbung titriert. (Allukrainian Acad. Sci. Mem. Inst. Chem. [ukrain.: Wsseukrainska Akademija Nauk. Sapiski Institutu Chemii] 1. 71—79. 1934.)

V. FÜNER.

**K. A. Bondorff, Laboratoriumsbestimmungen des Kalibedürfnisses dänischer Böden.** Beschreibung eines Unters.-Verf. zur Best. des K-Bedürfnisses der Böden, das in Anlehnung an den VAGELERSchen Gedanken die „Kalizahl“ ( $K_i$ ) ergibt, d. h. die je Vegetationsperiode zur Verfügung stehende K-Menge. Während aber VAGELER die auf Grund der von den Wurzeln erzeugten  $CO_2$ -Menge berechnete K-Menge als die höchstens zur Verfügung stehende Nährstoffmenge ansieht, bezeichnet Vf. diese als Mindestmenge, da außer der Verwitterung der Bodenmineralien auch die von den Kleinlebewesen des Bodens erzeugte  $CO_2$  Kationen frei macht u. jedenfalls ein Teil dieser Kationen durch Strömung u. Diffusion in die Wurzeln zugeführt wird. (Ernährg. d. Pflanze 32. 41—43. 1/2. 1936. Lyngby b. Kopenhagen, Staatl. Pflanzenbaulab.) LUTHER.

**A. Némec, Vergleichende Untersuchungen über die Bestimmung der Phosphorsäure-  
düngungsbedürftigkeit der Böden nach dem Salpetersäureverfahren von A. v. Sigmond.** In Bodenauszügen carbonatreicher Böden wurden bei dem Verf. von v. SIGMOND (Vhdlg. II. Komm. Internat. Bodenkdl. Ges., Budapest, A 146 [1929]) höhere  $P_2O_5$ -Mengen gefunden als in den Citratauszügen nach LEMMERMANN; bei carbonatfreien Böden mit geringen Alkalitätsgraden verhielten sich die  $P_2O_5$ -Gehh. der Bodenauszüge umgekehrt. In der Auswertung der Ergebnisse bzgl. der  $P_2O_5$ -Bedürftigkeit stimmten die Verff. v. SIGMOND, LEMMERMANN u. NEUBAUER bei ersteren Böden befriedigend überein, bei letzteren dagegen nicht. Im Vergleich zu der Auswirkung der Düngung im Feldvers. ergab das erste Verf. bei Böden mit mittlerem Geh. citratlöslicher  $P_2O_5$  (150—250 mg  $P_2O_5$ /kg) mehr übereinstimmende Ergebnisse. Die Auswertung der Unterss. von  $P_2O_5$ -reichen (über 250 mg  $P_2O_5$ /kg) u. -armen (unter 150 mg  $P_2O_5$ /kg) Böden stand bei den Verff. v. SIGMOND u. LEMMERMANN untereinander u. im Vergleich zur ertragsteigernden Wrkg. der Düngung allgemein in gutem Einklang. (Z. Pflanzenernährg. Düng. Bodenkunde 42. 143—50. 1936. Prag-Dejvice, Staatl. Landw. Vers.-Anstalten.)

LUTHER.

**T. Roy Hansberry und Charles H. Richardson, Vorschlag zur Untersuchungs-  
technik bei Apfelmottenspritzversuchen.** Vers. zur Aufstellung einer alle Fälle berücksichtigenden Methode zur Feststellung der Wirksamkeit von Spritzmitteln gegen die Apfelmotte, *Carpocapsa pomonella* L. (Iowa State Coll. J. Sci. 10. 27—35. Okt. 1935. Ames [Iowa].)

GRIMME.

**W. M. Hoskins und C. A. Ferris, Eine Analysenmethode für Fluoride. An-  
wendung zur Bestimmung von Spritzresten auf Lebensmittelprodukten.** Bei der Fluoridbest. durch Titration mit eingestellter  $Tb(NO_3)_3$ -Lsg. bei Ggw. von Na-Alizarinsulfonat als Indicator empfiehlt sich Verwendung des Indicators in der Konz.  $4 \cdot 10^{-5}\%$  im Vol. von 50 ccm, Titration bis zur leichten Rosafärbung einer Vergleichslsg. u. sorgfältige Einstellung des  $pH$  in der Probe- u. Vergleichslsg. auf 3,5. Diese Bedingung ist leicht durch Puffermischung von NaOH u. Chloressigsäure im Verhältnis von 0,5 u. bei Gesamtkonz. von 0,02-mol. zu erreichen. Die K. von Chloressigsäure in 50%ig. Handelsalkohol wurde zu  $2,8 \cdot 10^{-4}$  gefunden. Na-Alizarinsulfonat wirkt in dieser alkoh. Lsg. als Indicator für  $[H^+]$  über den  $pH$ -Bereich 4,8—7,2 statt 3,7—5,2 in W. In einem Vol. von 50 ccm wurde mit bekannten Mengen Fluorid zwischen 57—760  $\gamma$  eine mittlere Genauigkeit von 99% erhalten, im 5-ccm-Vol. annähernd dieselbe mit 6—90  $\gamma$  F. Störend wirken Sulfat, Arsenat u. Phosphat, die bei Dest. als  $H_2SiF_6$  zurückbleiben. Für diese Dest. ist  $H_2SO_4$  völlig geeignet u. ein bei 140° im Dampfstrom dest. Destillatvol. von 200 ccm enthält alles Fluorid bis auf Spuren. Bei der Veraschung von Fruchtproben darf die Temp. 800° nicht überschreiten. Der F-Geh. des bei der Veraschung zugesetzten Kalks ist zu beachten. Von dem Apfelpülpe zugesetzten Fluorid wurden

bis zu 97,8% wiedergefunden. (Ind. Engng. Chem., Analyt. Edit. 8. 6—9. 15/1. 1936. Berkeley, Univ. of California.) GROSZFELD.

**Kali-Forschungs-Anstalt G. m. b. H.**, Berlin, *Überführung von Kaliumchlorid oder Kalidüngesalzen in gesinterte Massen.* KCl oder Kalidüngesalzen wird vor oder nach der Trocknung 4—8% Kicserit oder die entsprechende Menge eines anderen Mg-Salzes (MgCl<sub>2</sub>, Carnallit, Kainit, MgSO<sub>4</sub>, Na-Mg- oder K-Mg-Sulfat oder Polyhalit) zugemischt u. das getrocknete Gemisch bis zur Sinterung in Trockentrommeln oder DWIGHT LLOYD-App. erhitzt. Dem Salz kann zwecks Erreichung der erforderlichen Hitze noch Kohle zugefügt werden. Die Agglomerierung der M. wird bedeutend erleichtert. (E. P. 440 991 vom 16/5. 1935, ausg. 6/2. 1936. D. Prior. 7/6. 1934.) KARST.

**Ruhrchemie Akt.-Ges.**, übert. von: **Heinrich Tramm**, Oberhausen-Holten, *Düngemittel.* In eine während der Umsetzung gebildete NH<sub>4</sub>NO<sub>3</sub>-Schmelze, welche festes Ammonphosphat u. gegebenenfalls Kalisalze, wie K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, enthält, werden kontinuierlich NH<sub>3</sub>, HNO<sub>3</sub> u. H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> eingetragen. Die Rk.-Komponenten gelangen hierbei in solchen Mengen, Konz. u. bei solchen Temp. unter ständigem Rühren zur Anwendung, daß die Rk.- u. Lsg.-Wärme zur Verdampfung des mit den Säuren eingeführten W. ausreicht. Die Schmelze wird dann aus dem Sättiger mittels eines Überlaufs abgezogen u. durch Kühlung unmittelbar in feste Form übergeführt. Die Verdampfung des W. kann auch in 2 Stufen in verschiedenen Vorr., gegebenenfalls unter zusätzlicher Erwärmung, erfolgen. In der Schmelze wird eine schwach saure bis neutrale Rk. aufrechterhalten. Nach dem Verf. erhält man ohne N-Verluste lagerbeständige u. streufähige Mischdünger. — Hierzu vgl. auch F. P. 711 360; C. 1932. I. 277. (A. P. 2 025 916 vom 11/2. 1931, ausg. 31/12. 1935. D. Prior. 2/9. 1930.) KARST.

**Royall O. E. Davis** und **Walter Scholl**, Washington, D. C., v. St. A., *Organische Düngemittel.* Organ. Stoffe pflanzlichen oder tier. Ursprungs, wie Torf, Holzabfälle, Haarc oder Lederabfälle, werden im Autoklaven bei Temp. von 180—300° u. Drucken bis 1000 at 8—24 Stdn. mit wss., wasserfreiem oder gasförmigem NH<sub>3</sub> behandelt. Das nichtgebundene NH<sub>3</sub> wird nach Abkühlung der M. auf 50° in üblicher Weise entfernt. Das getrocknete Prod. enthält 15—25% N, der in in W. unl., jedoch für die Pflanzen aufnehmbarer Form vorhanden ist. Die N-Verbb. der M. werden aus dem Boden nicht ausgewaschen. (A. P. 2 027 766 vom 18/2. 1933, ausg. 14/1. 1936.) KARST.

**I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges.**, Frankfurt a. M. (Erfinder: **Adolf Steindorff**, **Kaspar Pfaff** und **Wilhelm Staudermann**, Frankfurt a. M.-Höchst), *Bekämpfung von Pflanzenschädlingen.* Verwendung von Aldehyden der Fettreihe mit mehr als 5 C-Atomen, gegebenenfalls im Gemisch mit sonstigen für die Schädlingsbekämpfung geeigneten Stoffen, zur Bekämpfung von Pflanzenschädlingen. Z. B. wird Dodecyl-, Abietyl-, Oleyl-, Octyl-, Cocosfettsäure- oder Stearylaldehyd gegebenenfalls mit Nicotin, Leicht- oder Weißöl u. einem Emulgiermittel, wie oxäthylierter Ricinolsäure, im Wein- u. Obstbau besonders gegen Blattläuse u. sonstige saugende Insekten verwendet. (D. R. P. 624 899 Kl. 451 vom 4/12. 1932, ausg. 30/1. 1936.) GRÄGER.

## VIII. Metallurgie. Metallographie. Metallverarbeitung.

**Maurice Rey**, *Metalle, Steine (Matten), Schlacken (Arm- und Reichschlacken) vom Standpunkt der modernen Chemie.* Verh. der Metalle, Steine, Schlacken hinsichtlich Flüchtigkeit, Löslichkeit ineinander auf Grund der von VAN ARKEL, DE BOER, BOHR, KOSSEL entwickelten Anschauungen über die verschiedenen Arten der chem. Bindung (Atom-, Ionen- u. metall. Bindung). So werden erklärt: Flüchtigkeit, Löslichkeit u. Mischbarkeit von metallurg. wichtigen Verbb. (Rév. univ. Mines, Metallurgie, Trav. publ. [8] 12 (79). 11—20. Jan. 1936.) JUNGER.

**A. Phillips**, *Einige Punkte im neuzeitlichen Gießereibetriebe.* Übersicht über die Hilfsmittel neuzeitlicher Gießereien: Prüfmethoden für Sand. Maschinen für Sandaufbereitung u. Herst. der Formen. Transporteinrichtungen. Trocknen von Formen u. Kernen. Kupolöfen. Schmelzen des Gußeisens. Schmelzkoks. Verh. der Beschickung im Ofen. Wichtigkeit des C im Guß. (Foundry Trade J. 54. 102—07. 110. 30/1. 1936.) JUNGER.

**Thomas A. Wright**, *Die Rolle des Spektrographen und die Bedeutung von Verunreinigungen beim Spritzguß.* (Trans. Amer. Inst. Min. metallurg. Engr. 117. 329—37. 1935. — C. 1936. I. 1494.) GOLDBACH.

**H. Bumm** und **U. Dehlinger**, *Kinetische Unterschiede zwischen gegossenem und vorverformtem Material*. Die Vff. untersuchen mkr. die bereits früher von **WIEST** (C. 1932. I. 2807) auf röntgenograph. Wege beobachtete Tatsache, daß zwischen gegossenem, unverformtem u. zwischen verformtem u. dann rekristallisiertem silberhaltigem Cu Unterschiede in der Ausscheidungsgeschwindigkeit des übersätt. gel. Ag bestehen. Auf einem Einkristall von Cu mit 6% Ag wurde ein Kegeleindruck erzeugt, wodurch in bekannter Weise eine ringförmige verformte Zone entstand. Durch Ausglühen bei 800° wurde diese Zone zur Rekristallisation gebracht u. gleichzeitig alles Ag in Lsg. gebracht. Nach dem Abschrecken u. Wiederaanlassen bei 420° während verschiedener Zeiten konnte durch Anätzen der Verlauf der Ausscheidung des Ag in hochdisperser Form mkr. sichtbar gemacht werden. Es ergibt sich, daß in dem verformten u. wieder rekristallisierten Material die Ausscheidung nach etwa 10 Stdn. prakt. völlig beendet ist. Im Gegensatz dazu ist sie in einer Gußprobe nach 10 Stdn. noch nicht merklich eingetreten. Die Ausscheidungsgeschwindigkeit ist also im ersten Zustande merklich größer als im zweiten. Diese Beobachtungen über die Unterschiede in der Ausscheidungsgeschwindigkeit in den beiden Materialien werden mit den bekannten Erscheinungen der Kornvergrößerung in rekristallisierten Materialien verknüpft u. darauf zurückgeführt, daß im rekristallisierten Zustande eine stärker ausgebildete Mosaikstruktur vorhanden ist als im gegossenen. (Metallwirtsch., Metallwiss., Metalltechn. 15. 89—90. 24/1. 1936. Stuttgart, Kaiser Wilh.-Inst. f. Metallforsch.) **WERNER**.

**N. P. Allen**, *Über die Deutung von Zustandsschaubildern*. Ein ausführlicher Vortrag über grundsätzliche Fragen bzgl. Zustandsschaubilder, wobei im einzelnen eingegangen wird auf Beziehungen zwischen der Atomstruktur u. den mechan. Eigg., auf das Auftreten von Phasen gleicher Gitteranordnung bei den verschiedensten Legierungen, auf die Umwandlungserscheinungen in komplexen Legierungen u. auf die Erscheinungen, die mit einer regelmäßigen bzw. unregelmäßigen Atomanordnung zusammenhängen. (Proc. Staffordshire Iron Steel Inst. 50. 98—119. 1935.) **EDENS**.

**W. Geller**, *Die Bildung kugelförmiger eutektischer Einschlüsse in Metallegierungen*. Im Anschluß an die Arbeit von **RÖHRIG** u. **KÄPERNIK** (C. 1934. II. 3672) bespricht Vf. nochmals die Ursachen für das Auftreten kugelförmiger eutekt. Einschlüsse in Metallegierungen. Von Bedeutung sind Reinheitsgrad u. Erstarrungsgeschwindigkeit. Je größer ersterer ist, desto kleiner braucht letztere zu sein. Die kugelige Form deutet an, daß es sich um Tröpfchen der Restschmelze handelt, die bei rascher Abkühlung von den Primärkristallen umhüllt werden u. dann eutekt. erstarren. Da die Erstarrungsgeschwindigkeit um so größer ist, je geringer der Abstand von Solidus- u. Liquiduslinie ist, da ferner mit wachsendem Reinheitsgrade eine Annäherung zwischen Solidus- u. Liquiduslinie stattfindet, so erscheinen die oben aufgestellten Bedingungen für das Auftreten kugelförmiger Einschlüsse verständlich. Außer bei einem Reinaluminium (97,02% Al, 1,92% Si, 1,06% Fe) konnte diese Gefügeform auch bei anderen eutekt. Legierungen, z. B. bei Eisenlegierungen beobachtet werden. Bei ausscheidungshärtenden Legierungen zeigt das Auftreten eines kugeligen Eutektikums an, daß die Abschrecktemp. zu hoch gewählt worden war. So wurde diese Gefügeform z. B. bei einer Eisenlegierung mit 30% Sn u. 28% Co beobachtet, die von 1100° in W. abgeschreckt worden war. Da der Schmelzpunkt des Eutektikums dieser Legierung bei 1050° liegt, so war also bei 1100° schon ein teilweises Aufschmelzen des Eutektikums eingetreten, das zur Ausbildg. der kugeligen Gebilde beim Abschrecken Veranlassung gegeben hatte. (Metallwirtsch., Metallwiss., Metalltechn. 15. 141—42. 7/2. 1936. Materialprüfungsanstalt der Vereinigten Aluminium-Werke A.-G. Lautawerk.) **WERNER**.

**T. W. Lippert**, *Neue Legierungen*. Entw. hochwertiger Fe- u. NEM-Legierungen. Hinweis auf folgende: Al-Ni- bzw. Al-Ni-Co-Stähle (bis ca. 600° beständig) für Dauermagnete; Al-Cr-Stähle (30% Cr, 5% Al, Rest Fe) wie das von **HAERUS** entwickelte *Megapyr* u. die schwed. *Kanthal*-Legierung mit Cr für Heizwiderstände, die bei Temp. von 1190—1270° u. gegen S beständig sind; gut k.- u. w.-bearbeitbare Al-Cu-Pb-Bi-Legierungen der Aluminium Co. of America; K-Monelmetall mit Al-Zusatz von guter Festigkeit u. Härte, auch Warmfestigkeit; S-Monelmetall mit 3,75% Si max. mit größerer Härte als gewöhnliches Monelmetall, guter Verschleißfestigkeit gegen strömenden Dampf; Borlegierungen von großer Härte, großem Widerstand gegen k. oder h. verd. bzw. konz. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, HCl u. Alkalien u. geringerer Korrosion durch HNO<sub>3</sub>; Fe-Legierungen mit Se als Schraubenmaterial. (Iron Age 137. Nr. 1. 171—182. 2/1. 1936.) **JUNGER**.

**A. Falkewitsch** und **B. Smirnow**, *Untersuchung der Eigenschaften von Metallen bei tiefen Temperaturen*. (Vgl. C. 1935. I. 3842.) Die experimentelle Unters. ergibt,

daß Stahl mit mittlerem C-Geh. (0,32%) bei  $-183^{\circ}$  sehr geringe Kerbzähigkeit besitzt, Cu-Stähle sind bei  $-183^{\circ}$  noch brüchiger als C-Stahl, bei Cr-Ni-Stahl (1% Cr, 2,3% Ni) ist die Kerbzähigkeit zwar bei tiefer Temp. auf  $\frac{1}{6}$  des Wertes bei n. Temp. gesunken (3,6 kg/qcm), aber für die prakt. Anwendung immer noch genügend; sehr gute Ergebnisse werden mit einem Stahl mit ca. 18% Cr u. ca. 10% Ni (0,6—0,7% Si, 0,2 bis 0,3% C, 0,2% Mn) erzielt, der auch bei tiefer Temp. hohe Zähigkeit bei großer Korrosionsbeständigkeit aufweist. Bei Nicht-Fe-Metallen (Deltametall, Messing) nimmt Festigkeit, Härte u. auch (im Gegensatz zu den Stählen) die Plastizität bei tiefer Temp. zu, die Kerbzähigkeit ändert sich prakt. nicht. Eine untersuchte Elektroschweißung steht in ihrem Verh. zwischen C-armem Guß u. Walzstahl, die Anwendung der Elektroschweißung im Gebiete tiefer Temp. ist begrenzt. Vff. untersuchen auch den Einfluß eines längeren Verweilens bei tiefer Temp. u. mehrfacher Tiefkühlung auf die mechan. Eig. der verschiedenen Metalle; im allgemeinen scheint der Einfluß nicht ungünstig zu sein, die Ergebnisse genügen aber nicht für eine endgültige Beurteilung. (Chimstroi [russ.: Chimstroi] 7. 436—42. 1935.) R. K. MÜLLER.

N. E. Wood, *Untersuchung verschiedener Abschreckflüssigkeiten*. Es wurde die Zeit bestimmt, in der ein auf  $800^{\circ}$  erhitztes Stahlstück auf  $700$  usw. bis auf  $200^{\circ}$  abgekühlt wird, wenn es in verschiedene Öle oder W. getaucht wird. Eine besonders für das Abschrecken von Stahl hergestelltes Öl erwies sich einem fetten Öl u. einem leichten Spindelöl u. W. gegenüber überlegen, da in ihm der Stahl bis  $400^{\circ}$  schneller u. dann langsamer abgekühlt wird als in anderen Ölen. (J. Instn. Petrol. Technologists 21. 995—99. Dez. 1935.) WALTHER.

Erich Scheil und Karl Kiwit, *Einfluß von Legierungszusätzen auf das Zundern des Eisens*. An einer Reihe von Stählen wurde der Einfluß von Legierungszusätzen auf das Zundern bei 900, 1000, 1100 u.  $1200^{\circ}$  untersucht. Diffusionsvorgänge beim Zundern führen dazu, daß die einzelnen Schichten bei der Bildungstemp. scharf gegeneinander abgegrenzt sind. Die einzelnen Schichten wurden getrennt chem. untersucht, u. es wurde festgestellt, daß beim Zundern die Legierungselemente des Stahles, sowohl die edlen als auch die unedlen, sich an der Grenze Eisen—Zunder anreichern. Durch Al-, Cr- u. Si-Zusatz, der die Zunderbeständigkeit merklich erhöht, sowie Ti-, Be- oder V-Zusätze, die die Zunderfestigkeit nur wenig steigern, wird Schutzschichtbildung erreicht. Von den gegenüber Fe unedleren Elementen wurde außerdem der Einfluß des Zusatzes von Mn, S, B, Mo, W, P, As u. Sb zum Stahl beim Zundern untersucht u. auch hier mit Ausnahme von Mn in der Grenzschicht Eisen—Zunder eine Anreicherung des betreffenden Zusatzes gegenüber der äußeren Zunderschicht festgestellt. Der Zusatz eines edleren Elementes zum Stahl — wobei Cu, Ni u. Pt untersucht wurden — führte nicht zu einer Verbesserung der Zunderfestigkeit, beim Pt sogar zu einem verstärkten Angriff. Für das System Fe-Cr-Ni wurden die Gebiete der Zunderbeständigkeit bei  $1000^{\circ}$  gegeneinander abgegrenzt u. die entstehenden Oxyde bestimmt. Schwach zundernde Stähle mit entsprechend geringen Legierungszusätzen, ähnlich wie bei den rostbeständigen, wurden nicht gefunden. Die beobachteten Erscheinungen, vor allem über die Anordnungen der Fremdoxyde beim Zundern, lassen sich nur durch die Annahme erklären, daß beim Zundern nicht die Sauerstoff-, sondern die Eisenatome wandern. Um einen Zunderschutz zu erreichen, muß die neue Krystallart erstens eine geringe Diffusionsgeschwindigkeit u. Löslichkeit im Eisenoxydul haben u. zweitens eine dichtschießende Hülle um das Eisen bilden, die auch die Diffusion von Fe verhindert. (Arch. Eisenhüttenwes. 9. 405—16. Febr. 1936. Dortmund, Mitt. aus dem Forschungsinst. der Kohle- u. Eisenforschung, G. m. b. H. Bericht Nr. 336 des Werkstoffausschusses des Vereins deutscher Eisenhüttenleute.) FRANKE.

Werner Jellinghaus, *Neue Legierungen mit hoher Koerzitivkraft*. Die Frage, ob die große Güteziffer der MISHIMA-Magnetstähle (Fe-Ni-Al) durch Ausscheidungshärtung oder durch Überstruktur bedingt ist, wird zugunsten einer Überstruktur beantwortet. Das veranlaßte den Vf., die Zweistofflegierungen: Fe-Pd, Fe-Pt u. Co-Pt auf ihre magnet. Eig. u. besonders auf die Bldg. von Überstrukturen zu untersuchen. Die 3 binären Legierungen mit 50 Atom-% Geh. der beiden Partner besitzen teils mit, teils ohne Wärmebehandlung hohe Koerzitivkräfte. Bei allen 3 Legierungen entstehen durch Umwandlung im festen Zustand geordnete Mischphasen. Bei der Co-Pt-Legierung wird eine Koerzitivkraft von 4000 Örstedt bei einer Remanenz von 3900 Gauss erreicht. Die Überstrukturumwandlungen bedürfen im Gegensatz zur Ausscheidungshärtung nur sehr kurzer Diffusionswege. Die hohen Koerzitivkräfte der heutigen Dauermagnetstähle, die gerade bei der Bldg. geordneter Mischphasen auftreten, werden wahrschein-

lich durch die Wechselwrg. der Atomarten richtiger erklärt als durch interkristalline Spannungen (Ausscheidungshärtung). (Z. techn. Physik 17. 33—36. 1936. Essen, Versuchsanstalt der FRIEDRICH KRUPP A.-G.) FAHLENBRACH.

**G. G. Urasow, I. S. Morosow und G. W. Usstawschtschikowa**, *Versuche zur Chlorierung von Nickel-, Kupfer- und Eisensteinen*. Die Vorgänge bei der Überführung der Sulfide von Fe, Ni, Cu in die Chloride in Abhängigkeit von den Bedingungen: Temp., Zeit, Zus. u. Cl-Konz. des Chlorierungsmittels (Cl-Gas, S<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, Cl-Gas + Luft) u. die Trennung der gebildeten Chloride durch fraktionierte Verflüchtigung bzw. Kristallisation ihrer wss. Lsgg. werden untersucht. An Hand der Löslichkeitsisothermen (0, 25 u. 50°) der Systeme: CuCl<sub>2</sub>-NiCl<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>O; CuCl<sub>2</sub>-FeCl<sub>3</sub>-H<sub>2</sub>O; NiCl<sub>2</sub>-FeCl<sub>3</sub>-H<sub>2</sub>O; CuCl<sub>2</sub>-NiCl<sub>2</sub>-FeCl<sub>3</sub>-H<sub>2</sub>O lassen sich Menge u. Art der Kristalle bei der Kristallisation der Chloridlsgg. bei den Temp. der Isothermen im Voraus bestimmen. (Nichteisenmetalle [russ.: Zvetnye Metally] 1. Nr. 6. 109—30. 1935.) JUNGER.

**Bruce R. Silver**, *Zink als chemischer Rohstoff*. I. Geschichtliche Entw. der Zn-Produktion. Tafel über die Weltproduktion von 1914—1934. Die amerikan. Zn-Qualitäten. (Chem. Industries 38. 25—28. Jan. 1936. The New Jersey Zinc Co.) GOLDB.

**Frank G. Breyer**, *Weitere Fortschritte in der Herstellung und Verwendung hochwertiger Zinkoxyde*. Die 1935 in der Herst. u. Verwendung von Zn u. Zn-Verbb. besonders in den U. S. A. festzustellenden Fortschritte: Ausbreitung des New Jersey-Verf., des Zn-Spritzgusses, des Verzinkens mit stärkerer Zn-Auflage (Verzinkungsverf. nach TAINTON); stärkere Anwendung der bleihaltigen Zinkoxyde (Leaded Zinc) auf Kosten des Zinkweißes; Bedrohung der Lithopone durch Titanweiß u. des letzteren durch ZnS. (Min. and Metallurgy 17. 24—26. Jan. 1936.) JUNGER.

**H. Vance White**, *Die Oberflächenspannung von geschmolzenen Bleilegierungen unter oxydierenden Bedingungen*. Nach Schilderung der Vorr. u. Verff. zur Best. der Oberflächenspannung geschmolzener Pb-Legierungen werden Verss. mit verschiedenen Linotypelegierungen mitgeteilt. Zunehmende Oxydation vermindert die Oberflächenspannung. Erhöhung der Temp. steigert in oxydierender Atmosphäre die Oberflächenspannung. Ebenso wirkt ein geringer Zn-Geh. Der Einfluß von Fremdmetallen auf die Oberflächenspannung von Monotypmetall wird in einer Tafel veranschaulicht. (Metals and Alloys 6. 53—56. 1935.) GOLDBACH.

**R. S. Dean und F. S. Wartman**, *Aussichten der Forschung auf dem Gebiet der Kupfergewinnung*. Möglichkeiten für Forschungsarbeiten in der Cu-Industrie werden besprochen. (U. S. Dep. Interior. Bur. Mines. Rep. Invest. 3228. 3—13. 1934.) JUNGER.

**F. S. Wartman und A. J. Thompson**, *Herstellung und Eigenschaften von Kupferferriten*. Die Bldg. u. das Verh. von Cu-Ferriten beim Rösten von Cu-Erzen (n. u. im Schwebestand) wird analyt., magnetometr. u. röntgenograph. untersucht. Die beiden möglichen Ferrite: Cu<sub>2</sub>O·Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (wenig magnet.) u. CuO·Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (stark magnet.) sind bei Temp. 900—1000° nebeneinander existenzfähig; bei Temp. < 900° überwiegt die Cu<sup>+</sup>, bei > 900° die Cu<sup>2+</sup>-Verb. Das Rösten von Chalkopyriten bei 500—650° gibt Sulfat, kein Ferrit. Schlacken, die Cu<sub>2</sub>S enthalten, zeigen kein oder nur wenig Ferrit. Die magnet. Eigg. der Cu-Ferrite lassen sich für ihre Trennung von anderen Komponenten verwerten. (U. S. Dep. Interior. Bur. Mines. Rep. Invest. 3228. 15—21. 1934.) JUNGER.

**E. K. Pryor, J. D. Sullivan und G. L. Oldright**, *Das Laugen von Kupfererzen; die Oxydation der als Lösemittel benutzten Eisenlösungen*. Verss. zeigten, daß die Regeneration von Ferrisalzlsgg. bei Berieselung granulierten Materials an der Luft zu langsam verläuft, um in der Praxis eine Rolle zu spielen. Die Verwendung von O<sub>2</sub> im Gegenstrom bringt keine Besserung. Bei der Laugung von Cu<sub>2</sub>S nach dem Sickerverf. mit H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> + Ferrisulfat findet eine Regeneration des letzteren nicht statt. Das Ferrisulfat in den ablaufenden Laugen der Haufenlaugung rührt von der Oxydation von Pyrit her. Der Vorschlag, Ferrosalzlsgg. durch Einw. von SO<sub>2</sub> + O<sub>2</sub> (Röstgas) in Rieseltürmen zu oxydieren, ist gangbar. Solche Lsgg. lassen sich zum Laugen benützen. In allen Fällen ist die Bldg. von H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> größer als die Regeneration des Ferrisulfats. (U. S. Dep. Interior. Bur. Mines. Rep. Invest. 3228. 23—31. 1934.) JUNGER.

**W. A. Sloan und A. F. Hallet**, *Regeneration von Ferrisulfat in Kupferlaugen*. Das Packungsmaterial in für die Regeneration von Ferrisulfat benutzten Rieseltürmen wirkt nur mechan.: es muß der Wrkg. der Röstgase widerstehen u. möglichst glatte Oberflächen aufweisen. Beschleunigend auf die Regeneration wirken erhöhte Durchlaufgeschwindigkeit der zu regenerierenden Lauge u. erhöhte Gasgeschwindigkeit der im Gegenstrom aufsteigenden Röstgase. Das die Regeneration begünstigende Mangan-

sulfat wird in seiner Wrkg. durch Cu-Salze kompensiert. Vgl. JOHNSTONE (C. 1931. II. 530.) (U. S. Dep. Interior. Bur. Mines. Rep. Invest. 3228. 33—35. 1934.) JUNGER.

**S. L. Brown** und **J. D. Sullivan**, *Auflösung verschiedener Kupfermineraleien.* Auf Grund eigener u. fremder Verss. geben Vff. eine Aufstellung der Löslichkeit der häufigsten Kupfermineraleien in den Lösungsmm.:  $H_2SO_4$ ,  $Fe_2(SO_4)_3$ ,  $FeCl_3$  verschiedener Konz. für Temp. 35, 50 u. 100° u. verschiedene Ausmahlung des Lösgutes. Oxyd. Cu-Erze lösen sich in  $H_2SO_4$  (in einzelnen Fällen nach Zusatz von Ferrisalzen) leicht, während die sulfid. u. arsenid., besonders das verbreitetste Cu-Erz, der Chalkopyrit, für den Aufschluß mit den genannten Lösungsmm. ohne eine vorübergehende Röstung ungeeignet sind. (U. S. Dep. Interior. Bur. Mines. Rep. Invest. 3228. 37—51. 1934.) JUNGER.

**W. A. Sloan** und **C. W. Davis**, *Hydrometallurgie sulfidischer Kupfererze und ihr Zusammenhang mit der mineralogischen Struktur.* Die unterschiedliche Wrkg. der Lösungsmm.  $H_2SO_4$ , Ferrisalzlsgg. auf sulfid. Cu-Mineraleien u. die Rolle der diese Wrkg. verstärkenden Beschleuniger wie  $S_2Cl_2$  erklären Vff. durch die verschiedene Stellung der Bausteine der diesen Mineraleien eigenen Raumgitter u. durch Unvollkommenheiten in der Gitterstruktur. (U. S. Dep. Interior. Bur. Mines. Rep. Invest. 3228. 53—56. 1934.) JUNGER.

**M. G. Corson**, *Was ist Phosphorbronze?* Vff. untersuchte beide bekannte Typen von Phosphorbronze: den knetbaren mit 4—6% Sn u. einigen Hundertstel P u. die Gußlegierung mit 10—13 Sn u. 0,05—0,5 P. Er findet, daß P die technolog. Eigg. wie Härte, Festigkeit, Gießbarkeit nicht erhöht u. daher keinen Anreiz für eine Verwendung bietet. Die Dünnflüssigkeit wird durch P wohl erhöht, sie wird jedoch durch Auftreten von Blasen im Guß kompensiert. (Metal Ind., New York 33. 428—29. Dez. 1935.) JUNGER.

**E. Schmid** und **F. Staffelbach**, *Über die Walztextur von Kupfer und Nickel.* Durch eine Reihe von Röntgendiagrammen (Winkelbereich des Einfallstrahls zur Walz- bzw. Querrichtung 90—30°) wird die Textur kaltgewalzter Cu- u. Ni-Bleche festgestellt u. durch Polfiguren der Würfel- u. Oktaederfläche wiedergegeben. Durch verschieden starke Schraffierung wird die Häufigkeit der betreffenden Lage angedeutet. Es ergibt sich, daß eine einzige Walzlage für die Beschreibung der Orientierungsmannigfaltigkeit genügt. Es ist die Gitterlage mit  $\{1\ 0\ 1\}$  u.  $[1\ 1\ 2]$  parallel Walzebene u. Walzrichtung. — Die mit den Randschichten erhaltenen Aufnahmen stimmen mit denen der Mittelschicht nahezu überein. — Das Ergebnis dieser Unterss. gleicht dem von VARGHA u. WASSERMANN, C. 1933. II. 2591, an Al-Blechen ermittelten. (Schweizer Arch. angew. Wiss. Techn. I. 221—24. Nov. 1935. Freiburg i. Ue., Physikal. Inst. d. Univ.) GOLDBACH.

**S. Valentiner**, *Über das System Nickel-Mangan.* II. (I. vgl. C. 1935. I. 3337.) Untersucht wurde das System Ni-Mn an den Legierungen mit 10, 14,8, 19,2, 25 u. 30 Atom-%. Legierungen mit bis 20 Atom-% verhalten sich hinsichtlich Änderung des elektr. Widerstandes durch ein magnet. Feld n.: Vorwiegen des Einflusses der spontanen Magnetisierung beim Annähern an den Curiepunkt. Dagegen ergeben die Legierungen mit 25 u. 30 Atom-% auch bei mäßigen Intensitäten weit unterhalb dieses Punktes negative  $\Delta R/R_0$ -Werte. (Z. Physik 97. 745—57. 25/11. 1935.) JUNGER.

**M. Roß**, *Aktuelle Probleme bei Prüfungsmethoden von Leichtmetallen.* Die bei der Prüfung von Leichtmetallen in Blech- u. Gußform auftretenden Probleme werden getrennt in materialtechn. u. prüftechn. Fragen besprochen. (Aluminium 17. 631—37. Dez. 1935. Zürich, Eidgen. Materialprüfungsanstalt.) GOLDBACH.

**Jean-J. Trillat** und **M. Paić**, *Über die Vorgänge beim Glühen von Reinaluminium.* CALVET (C. 1935. II. 2276) hat gezeigt, daß Spuren von Verunreinigungen von bemerkenswertem Einfluß auf die Rekrystallisationsgeschwindigkeit des Al sind. Vff. untersuchen mit Hilfe von Röntgenstrahlen ebenfalls die Strukturänderungen von Walzplättchen von Rein-Al (99,993%) u. Handels-Al (99,0%) als Funktion von Glüh-temp. u. Glühdauer. — Bei Rein-Al liegt die Temp. beginnender Rekrystallisation nach einer Glühdauer von 10 Min. etwa bei 170—180°. Die Rekrystallisation ist vollständig bei etwa 230—240°. Bei Temp., die zwischen diesen beiden Intervallen liegen, beobachtet man eine Überlagerung der anfänglichen Faserstruktur über die großen Krystalle des rekrystallisierten Korns. — Beim Handels-Al liegt die Temp. beginnender Rekrystallisation (Glühdauer 10 Min.) höher als beim Rein-Al, u. zwar bei 200—220°. Von Einfluß scheint hier der Si-Geh. zu sein, der, in Übereinstimmung mit Unterss. von HANEMANN u. VOGEL, die Rekrystallisationsgeschwindigkeit erhöht. Der Endpunkt der Rekrystallisation ist bei 280—300° erreicht. Das Rekrystallisationskorn

des Handels-Al ist wesentlich kleiner als das des Rein-Al. — Schließlich wurden die Zusammenhänge zwischen den verschiedenen Rekrystallisationsstrukturen u. den mechan. Eigg. untersucht. Die Zerreißfestigkeit des Rein-Al ist etwas geringer als die des Handels-Al. Für verschiedene Glhdauern stehen die Kurven in Übereinstimmung mit den von SACHS u. SCHIEBOLD gefundenen. Sehr lange Glhdauern bei Temp. oberhalb 200° sind ohne wesentlichen Einfluß auf die mechan. Eigg. Eine etwa auftretende Änderung dieser Eigg. unter dem Einfluß der Glühbehandlung vollzieht sich also in relativ sehr kurzer Zeit u. erreicht schnell einen konstanten Wert. (C. R. hebdomadaire Séances Acad. Sci. 200. 1037—39. 1935.) WERNER.

Jean Calvet, Jean-J. Trillat und Miloslav Paic, *Über die Rekrystallisation des Reinaluminiums*. (Vgl. C. 1935. II. 2276.) Al höchster Reinheit (99,9986%; 0,0002% Fe; 0,0009% Si; 0,0003% Cu), das in 8 Stichen von 22 mm auf 1,08 mm kalt heruntergewalzt war, wurde bei 0, 25, 40, 60 u. 100° angelassen u. der Verlauf der Anlawrkg. rontgenograph. verfolgt. — Es wurde eine außerordentlich hohe Rekrystallisationsgeschwindigkeit festgestellt, die mit der Temp. schnell ansteigt. Für die vollständige Rekrystallisation waren bei 40° 32—48 Stdn., bei 60° 6 Stdn., bei 100° weniger als eine Minute notwendig. Abweichend von dem Verh. von Raffinate-Al (TRILLAT u. PAIC, vorst. Ref.) verläuft die Rekrystallisation n.; ehe die Walzstruktur nicht verschwunden ist, tritt keine wesentliche Krystallbildung ein. Das Krystallwachstum vollzieht sich sehr langsam. Bei einer Anlatemp. von 150° war zwischen der Korngröße nach 30 Sekunden u. nach 318 Stdn. Anladauer kein großer Unterschied. (C. R. hebdomadaire Séances Acad. Sci. 201. 426—28. 1935.) GOLDBACH.

M. Prever, *Elastizitätsmodul, Elastizitätsgrenze und Streckgrenze bei Leichtmetalllegierungen*. An 7 Al-Legierungen wurden Zugverss. ausgeführt (App. von E. TIMM, Berlin-Steglitz). Untersucht werden folgende Legierungen: Alcoa 212 (8 Cu, 1,7 Si, 1 Fe, Rest, wie auch stets im folgenden, Al), Alcoa 355 (0,75 Cu, 5 Si, 0,40 Mg), Silumin  $\gamma$  (13 Si, 0,30 Mg, 0,40 Mn), Legierung Y (4 Cu, 2 Ni, 1,5 Mg), Kolbenlegierung (1,20 Cu, 10 Si, 1,4 Mn, 2,4 Ni, < 0,60 Fe), Cu-Silumin (0,80 Cu, 12 Si) u. Alcoa 122 (10 Cu, 0,35 Mg). Die Ergebnisse werden graph. u. tabellar. mitgeteilt. Es werden erhebliche Unterschiede in Elastizitätsmodul u. Elastizitätsgrenze festgestellt. Die Streckgrenze fällt in einigen Fällen mit der Zugfestigkeit zusammen, letztere ist im allgemeinen für die untersuchten Legierungen einheitlicher. Die Dehnung ist stets sehr gering. Die Brinellhärte geht der Zugfestigkeit ziemlich parallel. Durch einfaches Ausglühen wird schon eine deutliche Änderung der elast. Eigg. bewirkt. (Ind. meccan. 17. 1041—47. 1935. Turin, FIAT, Zentral-Forsch.- u. Kontrollab.) R. K. MÜLLER.

J. Ver, *Über die Warmbrchigkeit von Aluminiumlegierungen in Kokillengustcken*. Unter Warmbrchigkeit versteht man die Neigung eines Gustckes zur Bildung von Warmrissen während seiner Abkühlung in der Kokille. Als Maß für diese Warmbrchigkeit wird die prozentuale Häufigkeit des Vork. von Warmrissen in geeignet gestalteten Gustcken vorgeschlagen. Es wird darauf hingewiesen, daß Warmbrchigkeit nicht zu erwarten ist bei reinen Metallen u. bei Eutektika, bei welchen sich das Festwerden bei konstanter Temp. oder in einem engen Temp.-Intervall vollzieht. Zu unterscheiden von diesen Warmrissen in Gustcken sind Risse, die erst nach vollständigem Festwerden als Folge von Guspannungen auftreten. Sie werden meist bei kompliziert gestalteten Gustcken beobachtet. — An Hand von Gieverss. wird die Warmbrchigkeit der üblichen Aluminiumlegierungen in Abhängigkeit vom Si-Geh. untersucht. Das Maximum der Warmbrchigkeit wird bei 1,60% Si erreicht. Legierungen, bei denen der bei gleichbleibender Temp. erstarrende Flüssigkeitsrest, z. B. das Eutektikum, mehr als 12—13% beträgt, werden als nicht warmbrchig gefunden, da etwa entstehende Risse von der Schmelze ausgefllt, „gehcilt“ werden können. Es wird die Änderung der Biegefestigkeit im Erstarrungsintervall untersucht u. dabei gezeigt, daß die Warmbrchigkeit nicht einfache Frage der Festigkeit u. Zusammenziehung ist. Die Beanspruchung, die aus der therm. Zusammenziehung des Gustckes herrührt, wird rechnerisch unter Anwendung des HOOKEschen Gesetzes ermittelt, nachdem ein wahrscheinlicher Wert des Elastizitätsmoduls aus den Kurven der Zugfestigkeit von Silumin u. der Y-Legierung ermittelt wurde. — Zum Schluß werden aus den Unterss. u. theoret. Überlegungen einige Folgerungen gezogen hinsichtlich der Verringerung der Warmrigefahr. Es wird die Verwendung von Kokillen aus einem Material mit möglichst hoher spezif. Wärme empfohlen, sowie die Verwendung von schweren Kokillen u. künstliche Kühlung der Kokille während der Erstarrung. (Mitt. berg-hüttenmänn. Abt. kgl. ung. Hochschule Berg-Forstwes., Sopron, Ungarn 7. 138

bis 162. 1935. Sopron, Berg- u. Hüttenm. Abt. d. kgl. ung. Techn. Univ. [Orig.: engl.; Ausz.: dtsh.] WERNER.

**J. Verö**, *Elastizitätsmessungen an Aluminium bei erhöhter Temperatur*. Für die vorst. referierten Unterr. des Vf. über die Warmbrüchigkeit von Aluminiumgüßstücken war die Kenntnis des Elastizitätsmoduls des Aluminiums in der Nähe des F. erforderlich. In der vorliegenden Arbeit wird ein Verf. zur Best. der elast. Formänderungen von Metallen beschrieben, durch welches bei höheren Temp. die durch das Kriechen hervorgerufene, bleibende Formänderung genauer in Rechnung gestellt werden kann, als dies bei den üblichen Vers.-Anordnungen der Fall ist. Das Verf. schließt sich an die bereits von SCHWINNING u. STROBEL (C. 1932. II. 3464) verwendete Methode an, wobei versucht wurde, die diesem Verf. noch anhaftenden Mängel zu vermeiden. Die Messungen wurden bei Temp. bis zu 340° durchgeführt. An einem hart gezogenen Aluminiumdraht mit einer Festigkeit von 13,8 kg/qmm wurde bei 25° der Elastizitätsmodul zu 6700 kg/qmm, bei 340° zu 3700 kg/qmm bestimmt. Über 340° hinaus konnten die Vers. nicht mehr durchgeführt werden, da bei den höheren Temp. die Meßfedern sich bleibend zu deformieren begannen. (Mitt. berg-hüttenmänn. Abt. kgl. ung. Hochschule Berg-Forstwes., Sopron, Ungarn 7. 163—70. 1935. [Orig.: dtsh.] WERNER.

**G. Siebel**, *Über die Korrosionsfestigkeit von Hydronalium, insbesondere gegen Seewasser*. Vortrag. Mg-Al-Legierungen zeigen wegen ihrer Alkalibeständigkeit eine hohe Korrosionsfestigkeit gegen Seewasser, die mit steigendem Mg-Geh. zunimmt. Das heterogene Gefüge hochprozentiger Mg-Al-Legierungen im Gußzustand ist genau so seewasserfest wie der homogenisierte Zustand. Der homogene Zustand in Hydronalium-Knetlegierungen ist nicht sehr stabil. Besonders bei Kaltverformungen genügen schon niedrige Anlaßtemp. (60°), um Korngrenzausscheidungen hervorzurufen, die ihrerseits zu interkristalliner Korrosion führen. Durch Heterogenisieren dicht unter der Entmischungstemp. wird ein stabiler Gefügestand erreicht. Dieser ist gegen Anlaßbehandlungen u. damit gegen interkristalline Korrosion unempfindlich. Aber auch das homogene Gefüge kann durch Zusätze von Zn, Ca, Li, Ti oder Cr stabilisiert u. damit korrosionsfest gemacht werden. (Aluminium 17. 562—67. Nov. 1935. Bitterfeld.) GOLDBACH.

**G. A. Abramow**, *Die Dichte geschmolzener Salze des ternären Systems KCl-NaCl-MgCl<sub>2</sub>*. Hydrostat. D.-Bestst. von reinen geschmolzenen NaCl, KCl, MgCl<sub>2</sub> u. ihren binären u. ternären Gemischen. Herst. der MgCl<sub>2</sub> nach SHURIN (C. 1936. I. 732): Glühen, darauf Schmelzen von MgCl<sub>2</sub>·6 H<sub>2</sub>O mit NH<sub>4</sub>Cl. Die molekulare Voll. der Schmelze NaCl + KCl zeigen streng additive Änderung, da rein mechan. Gemische. Die Mol.-Voll. der Schmelzen KCl + MgCl<sub>2</sub> u. NaCl + MgCl<sub>2</sub> zeigen Abweichung von der Additivität. Die chem. Verb. KMgCl<sub>3</sub> ist auch in geschmolzenem Zustand, sowohl in der binären (KCl + MgCl<sub>2</sub>), als auch in der ternären Schmelze (KCl + NaCl + MgCl<sub>2</sub>) beständig u. in die Ionen K<sup>+</sup> + MgCl<sub>3</sub><sup>-</sup> dissoziiert. Die Existenz des komplexen Anions MgCl<sub>4</sub><sup>-</sup>, das bei hohen Temp. weniger stabil ist als MgCl<sub>3</sub><sup>-</sup>, ist möglich. Die DD. aller möglichen Schmelzen KCl + NaCl + MgCl<sub>2</sub> übersteigen bei > 700° immer die DD. von metall. Mg bei gleichen Temp. Bei Temp. < 700° treten Schmelzen auf, mit DD. gleich oder < die DD. von metall. Mg bei gleichen Temp. (Metallurg [russ.: Metallurg] 10. Nr. 8. 89—111. 1935.) JUNGER.

**Hisaharu Komatsubara**, *Edelmetalle aus sulfidischen Nickelerzen*. Gewinnung der Edelmetallinhalte: Pt, Pd, Ir, Rh, Ru, Au u. Ag aus den Rückständen der Verhüttung der Sudbury-Ni-Erze (Canada) auf Cu u. Ni nach dem Verf. der Raffinerie Acton (England) der International Nickel Co. of Canada. Der Edelmetallgeh. dieser Rückstände besteht aus Pt u. Pd zu ca. 40%, ca. 7% Ir + Rh + Ru, ca. 13% Au + Ag. Das Verf. wird beschrieben u. durch einige Abbildungen der Einrichtungen für den trocknen u. nassen Prozeß u. durch einen Stammbaum erläutert. Die Pt-Metalle werden in folgender Reinheit erhalten: Pt 99,95%; Pd 99,94%; Ir, Rh, Ru je 99,7%; Au u. Ag je 99,97%. Gesamtausbringen (auf Pt-Metallinhalt der Ni-Erze bezogen) ca. 90%. Eig. u. Anwendung der Pt-Metalle. (Japan Nickel Rev. 4. Nr. 1. 4—17. Jan. 1936. [Nach engl. Übersetz. ref.]) JUNGER.

**Senji Hatada**, *Silber-Palladiumlegierungen in der Zahnheilkunde*. Verss. des Vf. führten zu einer verhältnismäßig billigen, den chem. Einflüssen des Speichels widerstehenden, mechan. festen u. gesundheitlich unschädlichen Zahnlegierung mit 70% Ag + 30% Pd. Die Legierung verfarbt sich nicht beim Behandeln mit 2—3%ig. wss. K<sub>2</sub>S-Lsg.: 1%ig. HCl u. 2<sup>1</sup>/<sub>2</sub>%ig. Milchsäure sind ohne Einw. Nachteil der Legierung der



hohe F von 1250°. (Japan Nickel Rev. 4. Nr. 1. 75—81. Jan. 1936. [Nach engl. Übersetz. ref.] JUNGER.

**W. Boas**, *Die Berechnung von Eigenschaften technischer Werkstücke aus Einkrystallkonstanten und Krystallitanordnung*. Zusammenfassender Bericht über die Möglichkeiten u. Methoden der Vorausberechnung von Eigg. quasiisotroper techn. Werkstücke auf Grund von Unterss. an den entsprechenden Einkrystallen (Mittelungsverf.). (Schweizer Arch. angew. Wiss. Techn. 1. 257—264. Dez. 1935. Freiburg, Schweiz, Physikal. Inst. d. Univ.) WERNER.

**Richard Mailänder**, *Internationale Vereinheitlichung der Probenform für Kerbschlagversuche*. Es wird zunächst über die Ergebnisse von STECCANELLA (C. 1935. II. 1248) berichtet, der die 3 gebräuchlichen kleinen Kerbschlagprobenformen von  $10 \times 10 \times 55$  mm mit 2, 3 u. 5 mm Kerbtiefe nach ihrer Streuung u. ihrem Unterscheidungsvermögen untersucht. Die Ergebnisse von STECCANELLA werden im einzelnen besprochen u. teilweise in anderer Form ausgewertet. Dabei wird festgestellt, daß für die Probe mit 2 mm tiefem Kerb sich nur beim Unterscheidungsvermögen eine eindeutige Überlegenheit ergibt, die aber nicht wesentlich ist. Weiterhin wurde von STECCANELLA die Frage untersucht, ob die im deutschen Normungsvorschlag aufgeführte Zusatzprobe mit 3 mm tiefem Kerb u. 1 mm Kerbdurchmesser Vorteile bietet. In den untersuchten Fällen bietet sie keinen Vorteil, so daß ihr Anwendungsbereich beschränkt sein dürfte. Schließlich wird noch auf die Verhältniszahlen eingegangen, mit denen die an einer Probenform erhaltene Kerbschlagfähigkeit für eine andere Probenform umgerechnet werden kann, wobei Grenz- u. Mittelwerte mitgeteilt werden. (Stahl u. Eisen 55. 1456—58. 5/12. 1935. Essen.) EDENS.

**W. Späth**, *Bemerkungen zur Durchführung von Dauerversuchen*. Vf. schlägt vor, bei Dauerverss., entgegen der bisher im WÖHLER-Verf. geübten Praxis, nicht mit schrittweise erniedrigten Belastungen zu arbeiten, sondern umgekehrt mit niedrigen Belastungen zu beginnen u. dann eine schrittweis steigende Last aufzubringen. Auf Grund von Modellbetrachtungen kommt Vf. zu der Anschauung, daß Nachwrkg.-Erscheinungen, Dämpfungserscheinungen, Verfestigung, Training u. ähnliche Erscheinungen eng miteinander zusammenhängen; der Werkstoff erfährt unter Dauerbelastung eine Vergleichmäßigung, die zu einem Endzustande führt. Bei nicht trainierbaren Werkstoffen dürfte es ohne wesentliche Bedeutung sein, ob mit steigender oder fallender Belastung gearbeitet wird. Bei trainierbaren Werkstoffen, zu denen z. B. auch das Duraluminium gehört, erfährt der Werkstoff nach dem bisher üblichen Verf. zu Anfang eine beträchtliche Überbelastung. Allmählich macht sich jedoch ein gegenläufiger Einfluß geltend: der Abbau der Spannungsspitzen infolge von Training. Die Entscheidung über einen Dauerbruch erfolgt also umso schneller, je schneller die innere Belastung sich einem Gleichgewichtszustande nähert. Dieser Endzustand ist z. B. an dem Auftreten eines konstanten Dämpfungswertes erkennbar. Während bei Verss. mit schrittweise erniedrigter Last mehrere Proben notwendig sind, vereinfacht sich das Verf. bei Prüfung mit aufsteigender Belastung dadurch, daß mit einer einzigen Probe auszukommen ist. Das Aufbringen der niedrigen Belastungsstufen hat die Bedeutung einer homogenisierenden Vorbehandlung zur „Glättung der inneren Kerbstellen“. Gleichzeitige Beobachtung der Dämpfung liefert Aufschluß darüber, wann der Werkstoff seinen Endzustand erreicht hat. — Das genannte Verf. hat infolgedessen auch prakt. Bedeutung, als durch passende stat. oder dynam. Vorbehandlung Stähle mit geringeren Festigkeitszahlen denen hochwertiger Stähle anzugleichen sind, deren Güteziffern sonst im allgemeinen nur durch Legierungszusätze zu erreichen sind. (Metallwirtsch., Metallwiss., Metalltechn. 15. 91—93. 24/1. 1936.) WERNER.

**R. Janus**, *Eine Näherungsmethode zur Lösung des Problems der magnetischen Defektoskopie*. Vorl. Mitt. Es werden einige Gesichtspunkte besprochen, die bei der Beurteilung der Unterss. nach dieser Methode herangezogen werden müssen. (J. techn. Physik [russ.: Shurnal technitscheskoi Fisiki] 5. 1314—15. 1935.) SCHACHOWSKOY.

**L. Weiss**, *Die Kaltwalzung*. Unter Hinweis auf frühere Veröffentlichungen des Vf. (vgl. C. 1931. I. 3603) wird die rechner. Best. des Verformungswiderstandes  $K_f$ , eingehend besprochen u. eine bildliche Darst. der zur Berechnung von  $K_f$  dienenden Werte  $q_2$  gegeben, die eine bequeme Ablesung dieser Werte in Abhängigkeit vom Walzendurchmesser u. Abnahmeverhältnis ermöglicht. Auf die Erhöhung des  $K_f$ -Wertes durch Trockenwalzung u. Veränderlichkeit des Abstandes  $n_0$  der Druckresultierenden von der senkrechten Austrittsebene gegenüber dem Rechnungswert wird hingewiesen. — Die Abwalzmöglichkeiten in Abhängigkeit von Walzendurchmesser, Austrittsdicke u.

Reibungszustand werden besprochen u. ihre Best. an Hand eines Walzplanes gezeigt. Die Beschränkung des Abwalzgrades durch elast. Verformung der Walzen wird durch eine bildliche Darst. deutlich gemacht. Die Spannungsverteilung im Walzspalt wird besprochen u. auf den Einfluß der Streifenbreite aufmerksam gemacht. (Z. Metallkunde 27. 73—75. 1935.)  
WERNER.

A. G. Robiette, *Das Hartlöten im elektrischen Ofen*. Angaben über die Verwendung des auch für das Blankglühens benutzten halb- oder ganz kontinuierlich arbeitenden elektr. Ofens zum Hartlöten von Zubehörfteilen für die Radio-, Schreib- u. Rechenmaschinenindustrie usw. (Metal Ind., London 48. 131—35. 157—59. 31/1. 1936.)  
JUNGER.

W. Nicolini, *Über das Löten von Aluminiumseilen und -kabeln mit einer Weichlötpaste*. Das Zusammenlöten von Al-Seilenden mit der Al-Weichlötpaste „Alutinol“ u. zusätzlicher Verwendung von Alutinol in Stabform ließ sich ohne Schwierigkeiten durchführen. Die Seilenden werden dabei in einer oben offenen Hülse aus 1 mm dickem eloxiertem Al-Blech gehalten. Die Lötstellen zeichneten sich durch gute Bearbeitbarkeit, gute Leitfähigkeit u. zufriedenstellende Festigkeitseigg. aus. — Auch in Kabelschuhe können Seilenden auf diese Art eingelötet werden. (Aluminium 17. 648—51. Dez. 1935. Lautawerk, Material-Prüfungsanstalt der Vereinigten Aluminium-Werke A.-G.)  
GOLDBACH.

Edmund R. Thews, *Die Herstellung und Verwendung von Silberlot*. Silberlote sind Cu-Ag-Zn-Legierungen hoher Festigkeit u. Dehnbarkeit, die sich zudem durch hohe chem. Beständigkeit auszeichnen. Ihre Verwendbarkeit als Hartlot für Cu, Messing, Bronze u. Stahl wird durch folgende Faktoren beeinflusst: Verhältnis der Hauptlegierungsbildner, Verhältnis der Sonderzusätze, Art u. Menge der Verunreinigungen, Herst.-Verf., angewandtes Lotverf. (Temp., Flußmittel, Nachbehandlung). Alle 5 Faktoren werden eingehend besprochen. (Engineer 160. 113—14. 136—37. 1935.)  
GOLDBACH.

W. Postnikow und I. Kirillow, *Zur Frage der Hemmung der Auflösung von Eisen in Schwefelsäure*. Es wird experimentell gezeigt, daß der Gewichtsverlust von Fe in H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> erheblich geringer wird, wenn deren Konz. 60% übersteigt. Die Abnahme der Löslichkeit mit zunehmender Zeitdauer erfolgt in 76- u. 93%ig. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> rascher als in 61- u. 97%ig. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. Durch geringe Zusätze von Thioharnstoff (0,0005—0,5%) wird die Auflösungs geschwindigkeit des Fe in H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> erheblich herabgesetzt, z. B. in 26,6%ig. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> durch einen Zusatz von 0,5% auf den 19. Teil, bei längerer Versuchsdauer sogar noch wesentlich mehr. (Chimstroj [russ.: Chimstroj] 7. 431—34. 1935.)  
R. K. MÜLLER.

O. Kudra und K. Iwanow, *Die Untersuchung der bei hohen Stromdichten ausgeschiedenen Kathodenniederschläge*. Die bei hoher Stromdichte aus wss. Salzlsgg. abgeschiedenen pulverförmigen Kathodenndd. von Cu, Zn, Cd u. Ag wurden röntgenograph. untersucht. Nach dem Vergleich der Interferenzringe der DEBYE-SCHERRER-Aufnahmen enthalten die dispersen manchmal pyrophoren pulverförmigen Ndd., infolge sek. Oxydationsvorgänge an der Kathode, verschiedene Mengen des niedrigsten Oxydes des entsprechenden Metalles. Da die Interferenzringe bei Cd nicht dem CdO zugeordnet werden können, wird auf das Vorhandensein von noch nicht näher bekanntem Cd<sub>2</sub>O geschlossen. Der Oxydgeh. des Nd. eines Metalles hängt hauptsächlich von der Oxydationsfähigkeit des Anions des angewandten Salzes ab (für CuNO<sub>3</sub> 40 bis 45% Cu<sub>2</sub>O im Nd., für CuCl<sub>2</sub> entsprechend 10—15%), in zweiter Linie kann die Oxydation auch durch das Kation u. das Lösungsm. verursacht werden. Der Oxydgeh. des Nd. hängt auch von der Oxydationsfähigkeit (Stelle in der Spannungsreihe) des ausgeschiedenen Metalles ab (Oxydgeh. im Nd. aus den Nitraten: Zn 97—98%; Cd 50 bis 55%; Cu 40—45%; Ag kein Oxyd). Es wurde festgestellt, daß einige Metalle u. ihre Oxyde (Cu, Cu<sub>2</sub>O, Cd u. ZnO) stark vergrößerten Parameter ihres Krystallgitters infolge der H<sub>2</sub>-Absorption aufweisen. Zn u. Ag besitzen n. Parameter. Durch die hohe Stromdichte entstehen an der Kathode Bedingungen, welche die Auflösung von H<sub>2</sub> in den Substanzen des Kathodenndd. ermöglichen u. die Bldg. von festen Lsgg. zweiter Art bedingen. (Allukrainian Acad. Sci. Mem. Inst. Chem. [ukrain.: Wsseukrainska Akademija Nauk. Sapiiski Institutu Chemii] 1. 299—310. 1935.)  
V. FÜNER.

K. Iwanow und O. Kudra, *Über die Ursache der Bildung schwammiger Kathodenniederschläge*. Zur Prüfung der günstigsten Bedingungen für die Bldg. schwammiger Ndd. bei der Elektrolyse von CdSO<sub>4</sub> u. ZnSO<sub>4</sub> wurden die bei verschiedenen Bedingungen erhaltenen Ndd. röntgenograph. untersucht u. die Nd.-Bldg. beobachtet. Es wurde

das Vorhandensein von Oxyden in schwammigen Ndd. u. Abwesenheit derselben in festen Ndd. festgestellt. Die Vff. kommen durch diesen Befund u. durch die Beobachtungen der Schwammbldg. (Ausbreitung von der Oberfläche des Elektrolytes) zu der Annahme, daß die Schwammbldg. mit den sek. Oxydationsvorgängen an der Kathode verbunden ist, indem die Oxydbldg. die Verschiedenartigkeit der Ndd. u. die Auflockerung der Schicht bedingt. Die lockere Schicht entsteht gerade bei sehr niedrigen oder zu hohen Stromdichten, weil bei niederen Stromdichten die reduzierende Wrkg. des elektr. Stromes selbst geschwächt wird (Kathode), was einen starken Einfluß der Oxydationsmittel begünstigt u. weil im Falle der hohen Stromdichten das Metall durch sehr hohe Dispersität eine stark erhöhte Oxydationsfähigkeit zeigt, welche zur Bldg. von Oxyden führt u. die Verschiedenheit der Ndd. u. die lockere Struktur verursacht. Die bei den Verss. beobachtete Wrkg. der  $H_2$ -Ionenkonz. der oxydierenden ( $H_2O_2$ ) u. reduzierenden Mittel ( $CH_2O$ ) entspricht völlig der vorgeschlagenen Erklärung des Vorgangs. (Allukrainian Acad. Sci. Mem. Inst. Chem. [ukrain.: Wsseukrainska Akademija Nauk. Sapiski Institutu Chemii] 1. 311—19. 1935.)

V. FÜNER.

W. E. Hoare und Bruce Chalmers, *Über eine optische Methode zur Untersuchung der Oberflächen von verzinnnten Blechen.* (J. Iron Steel Inst. 132. 135—42. 1935. — C. 1936. I. 1099.)

EDENS.

Oswaldo Macchia und Giorgio Boggio, *Untersuchungen über den mit Diphosphaten von Zink, Eisen und Mangan erzielten Phosphatschutz des Eisens.* (Vgl. C. 1936. I. 635.) Nach einem Überblick über die Literatur werden Verss. über die Phosphatisierung von Fe mit  $Zn(H_2PO_4)_2$  u. den entsprechenden Fe- u. Mn-Salzen u. den Gemischen dieser Salze mitgeteilt. Es werden Konz. von 3, 3,5 u. 4% verwendet. Die in Badern mit  $Fe(H_2PO_4)_2$  erhaltenen Überzüge fallen sehr ungleichmäßig aus.  $Mn(H_2PO_4)_2$ -Bad mit einer Konz. von 3,5% liefert gute widerstandsfähige Überzüge. Die besten Ergebnisse werden mit einem 3,5%ig. Bad von  $Fe(H_2PO_4)_2 + Mn(H_2PO_4)_2$  erhalten, wenn der Anteil des  $Mn(H_2PO_4)_2$  mehr als 70% beträgt. (Ind. meccan. 17. 817—21. 906—09. 991—95. 1935.)

R. K. MÜLLER.

H. Röhrig, *Angriffvermindernde Zusätze zu das Aluminium angreifenden Lösungen.* Vortrag. Die Korrosion des Al in Alkalilsgg. wird nicht nur durch Natriumsilicat, sondern auch durch andere kolloide Stoffe (tier. u. pflanzliche Leime) vermindert. Die Schutzwrkg. kommt durch einen Nd. der Kolloide auf der Metallfläche infolge ihrer elektr. Ladung zustande. Die immunisierende Wrkg. folgender handelsüblicher Schutzkolloide wird durch Feststellung des Gewichtsverlustes der korrodierten Al-Bleche ermittelt: Nicotin, Nicotinsulfat, Dibenzylsulfid, Sparbeize 20 der I. G. FARBEN-INDUSTRIE AKT.-GES., Brindisinharz der CHEMISCHEN FABRIK F. BOEHRINGER & SÖHNE u. Schutzkolloid der Fa. MESSTECHNIK G. M. B. H. — Anwendungsgebiete solcher angriffsvermindernden Zusätze werden aufgezählt. (Aluminium 17. 559—62. Nov. 1935. Lautawerk.)

GOLDBACH.

P. Fischer, *Zur Frage über den Differenzeffekt.* Vf. berichtet über Verss., die zur Klärung des von THIEL u. ERNST (C. 1930. II. 976), STRAUMANIS (C. 1930. II. 1653) u. PIETSCH u. JOSEPHY (C. 1932. I. 907) untersuchten Differenzeffektes ausgeführt sind. Es wurde die Geschwindigkeit der Auflsg. (Messung der  $H_2$ -Entw.) von Al u. Al-Legierungen (mit Sb, Zn, Ag, Pb) für sich u. in der Kette mit Pt in HCl-Lsg. u. KOH-Lsg. gemessen. Der daraus berechnete Differenzeffekt zeigte sich bei Al von der Dauer des Verss. abhängig, u. zwar wird er für den Fall der Auflsg. in HCl mit der Zeit kleiner (bei Al-Legierungen mit Sb u. Pb größer), für KOH ist er zuerst negativ u. wächst allmählich an. Die von den angeführten Vff. gegebenen Erklärungen der Ursache des Differenzeffektes werden als nicht ausreichend für die Erklärung dieser Tatsachen angesehen. Eigene Erklärung wird nicht gegeben. (Allukrainian Acad. Sci. Mem. Inst. Chem. [ukrain.: Wsseukrainska Akademija Nauk. Sapiski Institutu Chemii] 1. 103—10. 1934.)

V. FÜNER.

M. Sch. Chaschoshew, *Vergleichende Untersuchung der Korrosionsfestigkeit von Siliciumbronzen.* Die vom Vf. untersuchten Si-Bronzen: mit bis 5,56 Si, bis 0,64 Al, mit oder ohne Zusätze von Fe, Zn, Pb, Mn, u. im Vergleich zu ihnen die Sn-Bronze mit 9 Sn, 2,4 Zn, 0,17 Pb, die Al-Bronze mit 8 Al, 1 Fe, Rest Cu u. das SMs mit 4 Mn sind prakt. gegenüber synthet. Meerwasser (bei Dauer- u. Wechselwrkg.) u. überhitztem Dampf korrosionsfest. Si-Gehh. > 3,5% wirken etwas korrosionsverschlechternd gegenüber geringeren Si-Gehh. bei Meerwasser; Pb-, Zn-, Fe- u. Mn-Gehh. in Si-Bronzen sind ungünstig, Al-Gehh. günstig. P ist ohne Einfluß. Sn- u. Si-Bronzen ohne Al-Gehh. sind annähernd gleich korrosionsfest. Dauerwrkg. von Meerwasser greift stärker an

als Wechselwrkg. Die Korrosionsintensität nimmt mit der Einwirkungsdauer nach Erreichen eines Maximums ab. Die Korrosion hat keinen Einfluß auf die mechan. Eig. der untersuchten Bronzen. Einwirkungsdauer von synthet. Meerwasser u. überhitztem Dampf 71—83 Stdn. (Metallurg [russ.: Metallurg] 10. Nr. 8. 77—89. 1935.) JUNGER.

**Charles Hardy**, Pelham, N. Y., übert. an: **Hardy Metallurgical Co.**, N. Y., V. St. A., *Herstellen von Gegenständen aus Metallpulvern*. Auf nassem Wege (Elektrolyse) gewonnenes Metall in Pulverform wird durch Waschen mit W. gereinigt. Anschließend wird mittels einer Zentrifuge ein Teil des W. ausgetrieben. Das feuchte Metallpulver wird dann in eine Form gebracht, gepreßt u. darnach in reduzierender Atmosphäre gesintert. An Stelle eines Metalles kann auch ein Gemisch von mehreren Metallen verarbeitet werden. — Bei diesem Verf. ist nur ca.  $\frac{1}{10}$  des bei der Verarbeitung von trockenem Metall benötigten Preßdruckes erforderlich. (A. P. 2 027 532 vom 4/4. 1934, ausg. 14/1. 1936.) FENNEL.

**Carl Goetz**, Berlin, *Gewinnung von Metallen aus sulfidischen Erzen* durch Wärmebehandlung in inerten oder reduzierenden Gasströmen bei Temp., die wesentlich unter dem F. der Erze liegen, dad. gek., daß der Beschickung Halogensalze, wie  $MgCl_2$ , KCl oder eingedickte Kaliendlaugen, zugeschlagen werden, die sie bei der Wärmebehandlung porös machen u. die Bldg. von Metallen beschleunigen. — 2 weitere Ansprüche. Die gebildeten Halogenwasserstoffe können im Kreislauf geföhrt werden. Unter dem Einfluß der Halogenwasserstoffe bzw. -salze entstandene S-Dämpfe werden zweckmäßig verdichtet u. auf Stangenschwefel verarbeitet. Die Gase können in das porige Gut leichter eindringen. Außerdem fallen die zusammengetriebenen Metallteilchen besonders grob an. (D. R. P. 624 648 Kl. 40a vom 11/10. 1933, ausg. 25/1. 1936.) GEISZLER.

**Deutsche Eisenwerke Akt.-Ges.**, Mülheim, Ruhr, *Werkstoff für Kokillen zur Herstellung von Schleudergußrohren*. Die Verwendung eines Gußeisens mit des üblichen Gehh. an C, Mn, Si, P u. S, sowie mit ca. 0,5% Mo, Rest Fe als Werkstoff für Kokillen zur Herst. von Schleudergußrohren. (D. R. P. 624 954 Kl. 31c vom 8/6. 1932, ausg. 31/1. 1936.) FENNEL.

**Eisenwerk Wülfel**, Hannover-Wülfel, *Angriffsbeständige Eisen-Nickel-Chromlegierung*, bestehend aus 27—42% Ni, 21—22% Cr, etwa 58—34% Fe, Rest V, Mo, Ta u. W, wobei sich die Gehh. an V: Mo: Ta: W etwa verhalten wie 1:1,5:2:3. Das Ta kann ganz oder teilweise durch Nb ersetzt sein. Die Werkstoffe sind sowohl oxydierenden als auch nichtoxydierenden Lsgg. gegenüber beständig. (D. R. P. 624 651 Kl. 40b vom 11/11. 1931, ausg. 25/1. 1936.) GEISZLER.

**Electro Metallurgical Co.**, übert. von: **William C. Read**, New Rochelle, N. Y., V. St. A., *Einführung von Stickstoff in Metalle oder Legierungen*, z. B. Ferrochrom. Die metall. Ausgangsstoffe, in die N eingeföhrt werden soll, werden mit einem N enthaltenden Oxydationsmittel, z. B. einem Nitrat, u. einem kräftigen Reduktionsmittel, z. B. Al oder Si, gemischt, worauf die Zusätze miteinander zur Rk. gebracht werden. Unter dem Einfluß der Rk.-Wärme schm. das Metall u. nimmt dabei den freiwerdenden N in solchen Mengen auf, daß eine Legierung mit bis etwa 1% N entsteht. (A. P. 2 027 837 vom 21/7. 1934, ausg. 14/1. 1936.) GEISZLER.

**Otto Barth**, Halle, *Verarbeitung von flüssigen, zinkhaltigen Schlacken* durch Einblasen von Reduktionsmitteln in das Bad u. anschließende Verbrennung der verflüchtigten Zn-Dämpfe über der Schlacke, dad. gek., daß die fl. Schlacke stetig in einem rohrförmigen, um seine Längsachse, vorzugsweise um 60°, pendelnden Ofen, gegebenenfalls nach Durchlaufen einer Vorwärmzone, zunächst durch eine Zone, in welcher Düsen zum Einblasen von Luft u. dann durch eine 2. Zone geföhrt wird, in welcher Düsen zum Einblasen von reduzierenden Gasen in die Schlacke vorgesehen sind, u. daß dabei die Abgase im Gegenstrom zur Schlacke geleitet werden. — Ein weiterer Anspruch. Zur Erzielung einer besonders weitgehenden Entzinkung wird mit der Luft bzw. den reduzierenden Gasen gemahlener, gebrannter Kalk in die Schlacke geblasen. (D. R. P. 624 649 Kl. 40a vom 16/6. 1934, ausg. 25/1. 1936.) GEISZLER.

**Curt Dörschel**, Rodenkirchen b. Köln a. Rh., *Entbleien von Zinkoxyd* unter gleichzeitigem Klinkern im Drehrohröfen, dad. gek., daß der Drehrohröfen ununterbrochen betrieben u. mit einer reduzierend wirkenden Flamme unmittelbar beheizt wird. Außer dem in Form von PbO u. PbS vorliegenden Pb wird auch das  $PbSO_4$  vollständig entfernt. (D. R. P. 624 650 Kl. 40a vom 20/7. 1934, ausg. 25/1. 1936.) GEISZLER.

**Chase Co., Inc.**, übert. von: **David E. Lawson**, Waterbury, und **Henry L. Burghoff**, Yalesville, Conn., V. St. A., *Kupferlegierung* mit mindestens 75% Cu, gek. durch einen Te-Geh. zwischen 0,08 u. 1,75, vorzugsweise 0,2 u. 0,5%. Die Werkstoffe sind besonders gut zerspanbar. Außerdem tritt bei einer Wärmebehandlung keine Kornvergrößerung ein. (A. P. 2 027 807 vom 13/5. 1932, ausg. 14/1. 1936.) GEISZLER.

**David Pelton Moore**, New York, V. St. A., *Legierung*, bestehend aus 33,3 bis 95% Ni u. je 2,5—33,3% Cr u. Ca. Das Ni kann ganz oder teilweise durch Cu, das Cr teilweise durch Mo ersetzt sein. Die Werkstoffe eignen sich zur Herst. von Glühlampenfäden u. Kathoden für Glühlampen sowie als Zusatz bei der Herst. von rostfreien Stählen. (A. P. 2 026 243 vom 18/1. 1935, ausg. 31/12. 1935.) GEISZLER.

**William Guertler**, Berlin, *Aluminiumlegierung*, bestehend aus 0,1—6%, vorzugsweise 0,8—2,5% Th, Rest Al. Die Legierung ist besonders widerstandsfähig gegen korrodierende Einflüsse, z. B. gegen Meerwasser. Die mechan. Eigg. der Legierung werden durch Na, Mn, Mg, Cu, Zn, Si o. dgl. verbessert. (F. P. 792 673 vom 19/7. 1935, ausg. 7/1. 1936. D. Prior. 19/7. 1934.) GEISZLER.

**Magnesium Development Corp.**, übert. von: **Roy E. Paine**, Cleveland, Ohio, V. St. A., *Magnesiumlegierung*, bestehend aus 0,5—22% Pb, 1—10% Cd oder 1 bis 15% Al, Rest Mg. Die Al-haltigen Legierungen können außerdem noch 1—15% Sn oder 0,1—1% Mn u. 0,1—2% Ca enthalten. Die Werkstoffe verbinden ein Höchstmaß an Widerstand gegen korrodierende Einflüsse mit günstigen mechan. Eigg. Sie stellen gute Gußlegierungen dar, lassen sich aber auch gut z. B. durch Strangpressen oder Schmieden verformen. Durch Glühen, Abschrecken u. Anlassen wird eine Vergütung erreicht. (A. P. 2 026 589, 2 026 590, 2 026 591 u. 2 026 592 vom 4/10. 1933, ausg. 7/1. 1936.) GEISZLER.

[russ.] **Iwan Awgustowitsch Oding**, Die Festigkeit der Metalle. Metallkunde. 2. umgearb. u. erg. Aufl. Leningrad-Moskau: Onti 1935. (624 S.) Rbl. 7.25.

[russ.] **A. Jc. Wol**, Siliciumbronzen u. ihre industrielle Anwendung. Leningrad-Moskau: Onti 1935. (II, 182 S.) Rbl. 3.50.

[russ.] **Grigori Nikolajewitsch Woronin**, Spezialarten des Gießens. Leningrad-Moskau: Onti 1935. (95 S.) Rbl. 1.20.

[russ.] **Wissenschaftliche Forschungsarbeiten auf dem Gebiet des Schweißens**. Heft II. Moskau: Onti 1936. (198 S.) Rbl. 3.50.

## IX. Organische Industrie.

**M. Maximenko** und **J. Israilowitsch**, *Untersuchung des Gleichgewichtssystems Calciumcyanamid-Kochsalz*. Im Zusammenhang mit dem Problem des „Schmelzcyanids“ untersuchen Vff. die Rk. zwischen  $\text{Ca(CN)}_2$ , C u. NaCl bei 480—1520°. Zwischen 480 u. 850° erleidet  $\text{Ca(CN)}_2$  Zers. (bei 450° 6%, bei 850° 35% in 5 Min.). Bei der Abkühlung des Schmelzcyanids muß also das Temp.-Gebiet 500—850° rasch durchlaufen werden. Die Zers. erfolgt teils nach  $\text{Ca(CN)}_2 \rightarrow \text{CaCN}_2 + \text{C}$ , teils weiter nach  $\text{CaCN}_2 + \text{C} \rightarrow \text{CaC}_2 + \text{N}_2$ ; letztere Rk. ist nur am Auftreten von  $\text{N}_2$ -Bläschen an der Oberfläche der Schmelze zu erkennen, sie ist irreversibel, verläuft aber wesentlich langsamer als die Zers. des  $\text{Ca(CN)}_2$ . Die Bldg. von  $\text{Ca(CN)}_2$  beginnt bei 900—950°: die NaCN-Konz., die bei 850° noch 0% beträgt, ist bei 950° schon 13—13,5%, der  $\text{Ca(CN)}_2$ -Bldg. folgt unmittelbar die Umsetzung mit NaCl zu  $\text{CaCl}_2$  u. NaCN, deren Gleichgewicht aber zwischen 950 u. 1250° nur langsam erreicht wird. Bei 1400—1500° erfolgt die Cyanidbldg. sehr lebhaft, das Maximum wird bei 1400° in 5 Min., bei 1520° in 2 Min. erreicht, dann beginnt die irreversible Zers., die um so rascher verläuft, je höher die Temp. ist. (Chimstroj [russ.: Chimstroj] 7. 411—13. 1935.) R. K. MÜLLER.

**B. I. Kissin** und **N. W. Kulygin**, *Abscheidung von Anilin aus Anilincässern bei der Diphenylaminherstellung*. Nach einer Übersicht über bekannte Verff. zur Wiedergewinnung von Anilin (I) aus den 1,3—1,7% I enthaltenden Abwässern der Diphenylamin (II)-Darst. wird über Verss. zur Extraktion von I mittels II bei gewöhnlicher oder erhöhter Temp. berichtet. Zwei von den im Laboratorium als zweckmäßig erkannten Verff. erfordern eine Nachprüfung im Betrieb. (J. chem. Ind. [russ.: Shurnal chimitscheskoi Promschlennosti] 12. 715—21. 1935. Kineschem.) BERSIN.

**A. Korolew**, **I. Bilik** und **Ä. Tschuksanowa**, *Über die kolloidalen Eigenschaften der Lösungen von Naphthalinsulfosäuren*. I. Mitt. Vff. haben beobachtet, daß Trennungsmethoden für Naphthalinsulfosäuren, die an Gemischen chem. reiner Substanzen erprobt waren, bei der Anwendung auf techn. Gemische vielfach versagten. Insbesondere

ergaben sich bei der Ausfällung der techn. Naphthalin-1,5-disulfosäure mittels Benzidin Schwierigkeiten, die durch Aussalzen der Säure sowie durch Erhitzen oder Abkühlen der Lsg. zu beheben waren. Vff. nehmen deshalb an, daß gewisse techn. Naphthalinsulfosäuren zur Bldg. von kolloiden Lsgg. neigen u. daß bei gleichzeitiger Anwesenheit mehrerer solcher Säuren in der Lsg. diese aufeinander die Wrkg. von Schutzkolloiden ausüben. (Anilinfarben-Ind. [russ.: Anilinokrassotschnaja Promyschlennost] 5. 322—25. 1935.) MAURACH.

**I. G. Farbenindustfie Akt.-Ges.**, Frankfurt a. M., Deutschland, *Herstellung von Olefinen durch unvollständige Verbrennung*. Gasförmige Paraffin-KW-stoffe mit mehr als einem C-Atom im Mol. oder solche enthaltende Gase werden bei Drucken zwischen 0,05 u. 0,5 at mit über 10% O<sub>2</sub>, berechnet auf die Ausgangs-KW-stoffe, aber mit weniger als zur völligen Umsetzung erforderlich ist, verbrannt. An Stelle von reinem O<sub>2</sub> können auch O<sub>2</sub> enthaltende oder abgebende Gase, z. B. NO<sub>2</sub>, verwendet werden. — Durch ein mit Quarzbrocken gefülltes Rohr aus gebranntem Ton leitet man bei 920° u. 230 mm Hg-Druck ein Gemisch von Butan u. O<sub>2</sub> im Verhältnis 30,6: 8. Unter Vol.-Vermehrung wird ein Gas erhalten, das 44,2 Vol.-% Olefine enthält, während das einer Druckhydrierung entstammende Ausgangsgas nur einen Geh. von 0,6 Vol.-% besaß. (F. P. 792 101 vom 6/7. 1935, ausg. 23/12. 1935. D. Prior. 11/7. 1934.) PROBST.

**Standard Alcohol Co.**, Wilmington, Del., übert. von: **Benjamin T. Brooks**, Greenwich, Conn., V. St. A., *Gewinnung von Olefinen und Diolefinen*. Man behandelt ein Gemisch von Mono- u. Diolefinen mit der gleichen Anzahl u. nicht über 6 C-Atomen, z. B. *n*-Butylen, Isobutylen u. Butadien, oder ein durch Fraktionierung von Prodd. der Dampfphasenspaltung von Mineralölen an diesen ungesätt. KW-stoffen angereichertes Gemisch in fl. Phase, bei einer 10° nicht wesentlich übersteigenden Temp. mit festem, in salzsaurer, gegebenenfalls NH<sub>4</sub>Cl-haltiger Lsg. fein verteiltem Cuprochlorid. — Man verwendet z. B. eine Lsg., die 10—25 (Teile) HCl u. 5—20 NH<sub>4</sub>Cl auf 100 W. enthält. — Das Cuprochlorid bildet mit den Diolefinen eine feste Verb., die nach Abtrennung von den nicht angegriffenen Monoolefinen durch Einw. von h. W. oder Dampf zers. werden kann. Die hierbei erhaltenen Diolefine lassen sich durch Polymerisation in kautschukartige Substanzen umwandeln. Die Monoolefine werden für sich, gegebenenfalls Isobutylen u. Butylene getrennt voneinander, mit H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> zu den entsprechenden Monoalkylsulfaten umgesetzt, die in verschiedener Weise weiter verarbeitet werden können. (A. P. 1 988 479 vom 5/3. 1930, ausg. 22/1. 1935.) PROBST.

**Distillers Co., Ltd.**, Edinburgh, **Walter Philip Joshua**, **Cheam**, und **Herbert Muggleton Stanley**, Tadworth, England, *Gewinnung von Äthylen*. Olefine, insbesondere Äthylen, werden bei n. oder erhöhtem Druck aus Gasgemischen durch eine Cuprosalze (Cuprochlorid, Cuproformiat) u. an Stelle von NH<sub>3</sub> eine oder mehrere Basen der Hydroxylalkylaminogruppe (Mono-, Di- u. Triäthanolamin, Propanolamin, Butanolamin) enthaltende wss. Lsg. absorbiert, wobei ca. 1 Mol (berechnet auf 1 Atom Cuprokupfer) eines salzsauren oder ameisen-sauren Salzes der betreffenden Base in der Lsg. erwünscht ist. Es ist vorteilhaft, vor der Absorption Acetylen Spuren zu beseitigen. Die Rk. wird vorzugsweise unter Druck in Türmen im Gegenstrom durchgeführt. — Eine Lsg. von 100 g CuCl in einem Gemisch von 300 g W., 75 cem konz. HCl (D. 1,16) u. 200 g Monoäthanolamin besitzt bei 1, 5, 10, 20 at die folgenden Löslichkeiten (Liter Gas in kg Lösungsm.) für Äthylen (8,4; 15,8; 21,2; 24,2), Propylen (1,1; 4,3; 6,1; —), Butylene (1,0; —; —; —), 1,3-Butadien (11; —; —; —) u. H<sub>2</sub> (—; —; 0,08; 0,17). (E. P. 428 106 vom 26/1. 1934, ausg. 6/6. 1935. A. P. 2 005 500 vom 7/1. 1935, ausg. 18/6. 1935. F. P. 784 506 vom 21/1. 1935, ausg. 22/7. 1935. Beide E. Prior. 26/1. 1934. Aust. P. 20 865/1935 vom 9/1. 1935, ausg. 14/11. 1935. Ind. P. 21 542 vom 14/1. 1935, ausg. 28/12. 1935. E. Prior. 26/1. 1934.) PROBST.

**I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges.**, Frankfurt a. M. (Erfinder: **Walter Reppe** und **Fritz Nicolai**, Ludwigshafen a. Rh.), *Herstellung von Äthandithioläthern*. In Weiterbildg. des Verf. des Hauptpatents läßt man Thiovinyläther ein- oder mehrwertiger Mercaptane auf ein- oder mehrwertige Mercaptane einwirken. — Mol. Mengen *p*-Thiokresolvinyläther (I) u. *p*-Thiokresol (II) werden im Rührkessel unter Selbsterwärmung auf 80—100° gemischt. Der Äthandithioldi-*p*-tolyläther hat aus A. kristallisiert den F. 81°. Analog entsteht aus  $\beta$ -Thionaphtholvinyläther u. II oder  $\beta$ -Thionaphthol u. I der Äthandithiol- $\beta$ -naphthyl-*p*-tolyläther von F. 76°, aus 2-Chlor-1,4-xylol-5-mercaptan u. Vinyläthylsulfid (III) ein Prod. vom Kp.<sub>2</sub> 155—160°, aus III u. II oder Äthylmercaptan u. I ein Äthandithiol-*p*-tolyläther vom Kp.<sub>2</sub> 114°, aus I-Mercaptoanthrachinon u. I ein gelbgrünes

Pulver, l. in konz. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> erst violettbraun, dann tiefolivgrün, unl. in Lauge, gibt rotbraune Küpe, während das entsprechende Prod. aus 2-Mercaptoanthrachinon (gelb-braunes Pulver) eine kirschrote Küpe gibt u. in konz. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> violett l. ist. *Athylendimercaptan* ergibt mit I einen Dithioläther (silberglänzende Blättchen) vom F. 99—100°. (D. R. P. 624 845 Kl. 12 o vom 2/8. 1934, ausg. 30/1. 1936. Zus. zu D. R. P. 617 543; C. 1936. I. 642.)

DONAT.

**Imperial Chemical Industries Ltd.**, London, **Thomas Percy Hilditch**, Liverpool, und **John Gordon Rigg**, Wallasey, Cheshire, *Herstellung von Fettsäureglyceriden*. Durch direkte Veresterung von 1 Mol. einer oder mehrerer Fettsäuren wie *Stearin*(I), *Öl*-, *Palmitin*-, *Laurinsäure* mit mehr als 1, vorteilhaft 3 u. mehr Mol. *Glycerin* (II) in einem aus *Phenol* (III) oder Phenolmischungen bestehenden Medium, gegebenenfalls in Ggw. einer aromat. Sulfonsäure wie *Naphthalin*- oder *Kampfer-β-sulfonsäure* (IV), werden *Monoglyceride* oder daran reiche Glyceridgemische hergestellt. — 20 Teile I, 20 II u. 20 III werden mit 0,02 IV 4 Stdn. auf 180° erhitzt, das III mit Dampf oder im Vakuum abdest. u. aus dem Rückstand wird mit Alkali unveränderte I entfernt. Erhalten werden 20 Teile vom F. 68,5—69° mit 79% *Monostearin*. (E. P. 440 888 vom 2/7. 1934, ausg. 6/2. 1936.)

DONAT.

**Preußische Bergwerks- und Hütten-Akt.-Ges.**, Berlin (Erfinder: **Hellmut Werth**, Bleicherode), *Herstellung von Kaliumtetroxalat* (Kleesalz) (I) aus KCl u. Oxalsäure (II), dad. gek., daß 1. KCl u. II mit nur soviel W. verrührt werden, daß unter nur teilweiser Lsg. der Komponenten ein gerade noch durchrührbares fest-fl. Gemenge entsteht, das durch Verrühren bei gewöhnlicher Temp. zu I umgesetzt wird, 2. die anfallende Mutterlauge (III) wiederholt zum Ausrühren neuer Mengen I benutzt wird, 3. die HCl von der III, wenn nötig abdest. u. der mit W. verd. Rückstand weiterhin als Ausrührslg. verwendet wird. Aus 16 dz II, 4,74 dz KCl u. 1 cbm W. werden z. B. 15,5 dz I erhalten. (D. R. P. 624 695 Kl. 12 o vom 21/9. 1934, ausg. 30/1. 1936.) DON.

**Michael J. Leahy**, Fort Worth, Tex., V. St. A., *Schwefelkohlenstoffherzeugung*. Kohlepulver, Schwefelpulver u. CS<sub>2</sub> werden unter Ausschluß von O<sub>2</sub>, gegebenenfalls in Ggw. von Katalysatoren, wie Pt, Pt-Schwarz oder Pt-Verbb., V oder Mn-Verbb., so hoch erhitzt, daß die Vereinigung von C u. S eintritt, jedoch eine Zers. des CS<sub>2</sub> verhindert wird. (350—1000° F.) Als Kohle kann wasserhaltiger Koks, Petrolkoks, Holzkohle oder Ruß verwendet werden. Die Ausgangsstoffe können auch durch Überführung von in Naturgas oder anderen Kohlegasen enthaltenem H<sub>2</sub>S in S u. durch teilweise Verbrennung dieser Gase zur Erzeugung von Ruß gewonnen werden. Diese fein verteilten akt. Oberflächen besitzenden Stoffe setzen sich schon bei niedrigeren Temp. zu CS<sub>2</sub> um. (A. P. 2 026 840 vom 20/3. 1934, ausg. 7/1. 1936.) HOLZAMER.

**E. I. du Pont de Nemours & Co., Inc.**, Wilmington, Del., übert. von: **Norman D. Scott**, Niagara Falls, N. Y., V. St. A., *Alkaliadditionsprodukte aromatischer Kohlenwasserstoffe*. Zu F. P. 779105; C. 1935. II. 1787 ist nachzutragen, daß die dort beschriebene Rk. auch mit anderen aromat. KW-stoffen als Naphthalin ausführbar ist. — Z. B. werden 1,8 Li u. 24 Diphenyl in 200 Dimethyläther eingetragen. Nach 15 Min. Röhren wird dann CO<sub>2</sub> 1 Stde. eingeleitet. Mit 80% Ausbeute entsteht ein Gemisch der *Dihydrodiphenyldicarbonensäuren*. Aus Anthracen u. Phenanthren mit Na in Dimethyläther u. Behandlung mit CO<sub>2</sub> werden die entsprechenden *Dihydroanthracen*- bzw. *Dihydrophenanthrendicarbonensäuren* erhalten. (A. P. 2 027 000 vom 19/10. 1932, ausg. 7/1. 1936.)

EBEN.

## X. Färberei. Organische Farbstoffe.

**W. Schramek**, *Über die Gesetzmäßigkeiten, die beim Mischen von Farbstoffen in der praktischen Färberei auftreten*. (Mitt. dtsh. Forsch.-Inst. Textil-Ind. Dresden 1935. Nr. 1. 11—21. — C. 1935. II. 1258.)

SÜVERN.

—, *Ursachen und Behebung unegaler Färbungen auf Kunstseide*. Als Ursachen sind angegeben: ungleichmäßiger Titer, veränderliche Faseroberfläche, Verunreinigungen wie S in Viscoseseide, Bleichschäden, Schlichterückstände. Die Methoden zur Prüfung substantiver Farbstoffe auf ihre Eignung für Kunstseide sind besprochen. Steigerung der Affinität ist durch erhöhte Salzzusätze u. Verminderung der Farbstoffmenge, Änderung der Quellungsverhältnisse der Faser, bei Indanthrenfarbstoffen durch Arbeiten nahe der Kochtemp. zu erreichen. (Kunstseide 18. 105—06. März 1936.) SÜ.

—, *Neue Erfahrungen auf dem Gebiete der Wollfärberei*. (Färgeritekn. 11. 260 bis 262. 12. 4—5. 24—25. Febr. 1936.)

MAURACH.

**Walter Ryczynski**, *Das Färben von Zellwolle in Verbindung mit Wolle*. Für die bei der Verarbeitung der Zellwolle in der Tuchindustrie vorkommenden Fälle [daß die Zellwolle als lose Faser der Wolle beigemischt u. als Streichgarn gesponnen verarbeitet wird, daß ferner die Zellwolle für sich gesponnen u. mit Streich- oder Kammgarn angezwirnt verarbeitet wird, u. endlich daß die Zellwolle dem Kammgarn beigemischt ist (Wollstra)] sind die Färbebedingungen besprochen. (Z. ges. Textilind. **39**. 137—38. 26/2. 1936.) SÜVERN.

**Kurt Heide**, *Die Entwicklung von Küpenfärbungen*. Die heute üblichen Entw.-verf. der Küpenfärberei mit Luft-O<sub>2</sub>, Na-Perborat, Na<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, Dichromaten, Na-Persulfat, Cl<sub>2</sub>, chlorierten Sulfaniden u. O<sub>2</sub>-haltigen Fettkohlolsulfonaten sind krit. besprochen. Unter den letztgenannten ist das Arbeiten mit *Ondal W 20*, einem Gardinol der BÖHME FETTCHEMIE-G. M. B. H., Chemnitz, besonders behandelt, seine Anwendung ist sicher u. einfach. *Ondal* ist für die Stück- u. Apparatefärberei sowie für die Druckerei geeignet. (Z. ges. Textilind. **39**. 133—37. 26/2. 1936.) SÜVERN.

—, *Notizen über direktes Drucken von Blutlaugensalzanilinschwarz*. Schnelles Arbeiten ist wesentlich, die Rollen beim Vergrünen müssen sauber gehalten werden. Zweckmäßige Verdickungen stellt man aus gebrannten Stärken her. Einzelheiten über das Ansetzen der Druckpaste, das Trocknen, Vergrünen, Fixieren, Entsäuern, stellenweises Verbessern angesetzter Stellen mittels Hypochlorit, Fertigmachen. (Dyer, Text. Printer, Bleacher, Finisher **75**. 163—65. 14/2. 1936.) SÜVERN.

**Josef Nüsslein**, *Altjapanische Druckmethoden*. Angaben über Reservierungsverf., den Pumpdruck mit Schablonen, das Bemalen mit Schablonen u. den Kettdruck. Abbildungen. (Melliands Textilber. **17**. 133—38. Febr. 1936.) SÜVERN.

**S. L. Stegson**, *Beizen für Textilmaterialien*. (Anfang vgl. C. 1936. I. 1508.) *Olive*- u. *Ricinusöl* als Beizmittel; ihre Zers. beim Dämpfprozeß. *Mn-Oxyde* dienen wegen ihrer dunklen Farbe wenig als Beizen, wohl aber zur Erzeugung von „*Bistre*“ auf Baumwolle. Man fällt MnCl<sub>2</sub> mit NaOH u. oxydiert zu braunem Manganhydrat. Klare Töne mit bas. Farbstoffen auf Wolle durch Beize aus Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Alaun u. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. *Albumin* u. *Leim* dienen zur Fixierung von Pigmenten u. Metallpulver beim Druck von Baumwolle. (Dyer, Text. Printer, Bleacher, Finisher **74**. 486. 537. 6/12. 1935.) FRIEDEMANN.

—, *Neue Farbstoffe, Musterkarten und Textilhilfsmittel*. In der Karte „Vulkanisier-echte Färbungen auf Baumwollstück“ der I. G. FÄRBEREINDUSTRIE AKT.-GES. sind die substantiven Diazo-, Immedial- u. Indanthrenfarbstoffe sowie Naphthol-kombinationen veranschaulicht, die zum Färben von Stoffen für Vulkanisationszwecke verwendet werden können. Angaben über Kalt-, Heißdampf- u. Heißluftvulkanisier-echtheit sowie über die Vulkanisierverf. selbst sind gemacht. (Mschr. Text.-Ind. **51**. 51. Febr. 1936.) SÜVERN.

—, *Neue Farbstoffe und Musterkarten*. *Alizarinbrillantreinblau SE* der I. G. FÄRBEREINDUSTRIE AKT.-GES. ist ein neuer einheitlicher, licht- u. waschechter Säurefarbstoff von besonders klarem Blauton. Das Egalisiervermögen genügt bei Beachtung der Färbeweise nicht nur für loses Material, sondern auch für Garn- u. Stückfärberei, auch für die Apparatefärberei ist der Farbstoff geeignet, ferner für seewasserechte Blautöne auf Wirk- u. Strickgarnen. Effekte aus Viscose- u. Acetatseide bleiben sehr rein, die Walkechtheit reicht für Kammgarnwalke aus. Auch für die Seidefärberei u. den Direktdruck auf Wolle u. Seide bietet der Farbstoff Interesse. — Karten der J. R. GEIGY A.-G. Basel zeigen waschechte Färbungen auf unerschwerter Naturseide, Säurefarbstoffe für die Hutfärberei, Säure- u. Eriochromfarbstoffe für die Teppichgarnfärberei u. die wichtigsten Farbstoffe für Marineblau u. Schwarz auf Damen- u. Herrenkonfektionsstoffen. (Mh. Seide Kunstseide **41**. 126—28. März 1936.) SÜVERN.

—, *Neue Farbstoffe für die Lederindustrie*. *Igenalbraun CRR* der I. G. FÄRBEREINDUSTRIE AKT.-GES., ein einheitlicher sauerziehender Farbstoff für Cr- u. pflanzlich gegerbtes u. Glacéleder gibt einen klaren rotbraunen lichtechten Ton. Er egalisiert gut u. färbt bei guter Deckkraft Cr-Narbenleder nur wenig ein. Die Echtheit gegen Säure, Alkali, CaO u. CH<sub>2</sub>O ist gut, auf nachchromiertem Glacéleder gibt er gut waschechte Färbungen. Ebenfalls einheitliche Farbstoffe für Cr- u. pflanzlich gegerbtes Leder sind *Igenalbraun IR* u. *IT*, sie färben das Leder nicht nur oberflächlich mit guter Deckung an, sondern auch ein im Ton der Oberflächenfärbung u. bei größeren Farbstoffmengen auch durch. Die Färbungen bluten nicht aus. Die IR-Marke gibt ein roststichiges Mittelbraun, die IT-Marke ein gedecktes Dunkelbraun ohne Rotstich. Besonders Interesse haben beide Farbstoffe für alle Arten Velour- u. Nubukleder,



sie eignen sich auch für Chevreau u. Boxcalf sowie für Leder, die mehr oder weniger abgeschliffen werden. Die Farbstoffe egalisieren gut, sie sind echt gegen Säure, Alkali u. CH<sub>2</sub>O, ihre Lichtechtheit entspricht den üblichen Anforderungen. Für alle Lederarten brauchbar ist *Igenalblauschwarz CB*, besonders empfohlen wird es für Cr-Velourleder, Schwarzfärbstoff macht es blauer u. blumiger. Der Farbstoff zieht gleichmäßig auf, ist säure- u. alkaliecht, auch schleif- u. wasserecht u. die Färbungen bronzenieren nicht. Ein satter gelbstichiger Orangefarbstoff ist *Erganilorange GGC*, er ist einheitlich, gut l., licht-, alkali- u. CH<sub>2</sub>O-echt. Er färbt Cr-, Glacé- u. pflanzlich gegerbtes Leder, auf chromiertem Glacéleder erhält man gut waschechte Färbungen. Karten der Firma zeigen Färbungen auf Nappa- u. Cr-Schafleder. (Ledertech. Rdsch. 28. 15—16. Febr. 1936.)

SÜVERN.

**British Celanese Ltd.**, London, *Färben von Celluloseestern oder -äthern*, dad. gek., daß man die Ware mit nachchromierbaren Pflanzenfarbstoffen färbt u. die Färbungen in Bädern nachchromiert, die ein Chromat u. mindestens eines der folgenden Hilfsmittel enthalten: Oxalsäure, Oxalat, Alkalisulfit oder Ammoniumthiocyanat. — *Acetatseide* wird 1 Stde. mit einer 0,5%ig. Lsg. von *Blauholzextrakt (I)* kristallin. bei 80° gefärbt. Die Färbung wird mit einer Lsg., die 2% Na-Dichromat u. 1,5% Na-Oxalat enthält, bei 60° 1/2 Stde nachbehandelt. Die blaugraue Färbung kann mit Direktfarbstoffen, mit I oder einem anderen Pflanzenfarbstoff übersetzt werden. Durch Übersetzen mit einem Gemisch aus gelben, orangen u. roten Acetatseidefarbstoffen erhält man z. B. eine mattschwarze Färbung. (E. P. 440 594 vom 26/1. 1935, ausg. 30/1. 1936. A. Prior. 26/1. 1934.)

SCHMALZ.

**Imperial Chemical Industries Ltd.**, London, *Ramsey John Hannay*, Bollington bei Macclesfield, und *Alec Wormald*, Blackley, Manchester, England, *Herstellung von Weißreserven unter Färbungen aus Schwefelsäureestern von Leukoküpenfarbstoffen auf Cellulosefasern*, dad. gek., daß man vor dem Aufbringen des Estersalzes Reservepasten vordruckt, die das Salz einer quartären, nicht heterocycl. Ammoniumverb., wie *Dimethylbenzylphenylammoniumchlorid*, Alkali u. gegebenenfalls ein Red.-Mittel enthalten. (E. P. 440 573 vom 2/7. 1934, ausg. 30/1. 1936.)

SCHMALZ.

**Imperial Chemical Industries Ltd.**, England, übert. von: *Norman Hulton Haddock*, Blackley, *Frank Lodge*, Manchester, und *Robert Robinson*, Oxford, *Farbstoffzwischenprodukte*. Aus *Halogennitrobenzoesäuren*, z. B. 250 Teilen *4-Chlor-3-nitrobenzoesäure* u. Alkalisulfit, -polysulfit, -thiocyanat oder -xanthogenat, z. B. 250 Teilen 30%ig. wss. NaSH-Lsg., erhältliche Dicarboxy-di-o-nitrodiaryldisulfide, z. B. *2,2'-Dinitro-4,4'-dicarboxyldiphenyldisulfid (I)*, aus sd. A. kristallisiert, F. 302° unter Zers., blaßgelb, Säurechlorid (mit PCl<sub>5</sub> in Xylol) gelbe Krystalle vom F. 218°, werden zu den entsprechenden Carboxy-o-nitroarylmercaptanen, z. B. 30 I mit 30 Na<sub>2</sub>S u. 300 Methanol zum *2-Nitro-4-carboxythiophenol (II)* reduziert u. diese mit Verb. der Formel X—C—CO<sub>2</sub>R umgesetzt, wobei X ein Halogen u. R, R<sub>1</sub> u. R<sub>2</sub> H, Alkyl,



Aryl oder Aralkyl bedeutet. Aus II in Eg. entsteht mit Na-Acetat u. Äthylchloracetat (III) das *Äthyl-2-nitro-4-carboxyphenylthioglykolat*, das gereinigt u. aus A. kristallisiert den F. 165° hat. Statt III können Ester von z. B. α-Br-Propion-, α-Br-n-Butter-, α-Br-Isobuttersäure verwendet werden. (A. P. 2 026 629 vom 19/12. 1933, ausg. 7/1. 1936. E. Prior. 20/12. 1932.)

DONAT.

**Imperial Chemical Industries Ltd.**, England, übert. von: *Ernest George Backett*, Grangemouth, Schottland, *Farbstoffzwischenprodukte*. *4-Chlor-5-nitrophenylsäureanhydrid (I)* (durch Nitrierung von 4-Chlorphthalsäureanhydrid mit Mischsäure u. Trennung der Isomeren mit Hilfe der Na-Salze) wird nach FRIEDEL-CRAFTS mit Hilfe von AlCl<sub>3</sub> mit KW-stoffen der Bzl.- oder Naphthalinreihe kondensiert. — 5 Teile I in 24 Bzl. gel. werden langsam während 1 Stde. mit 10 AlCl<sub>3</sub> versetzt u. mehrere Stdn. auf 60° gehalten. Nach üblicher Aufarbeitung werden 6—6 1/2 Teile *4-Chlor-5-nitro-2-benzoylbenzoesäure* erhalten, die durch übliche Red. in die entsprechende *Aminosäure* überführbar ist, die durch Erhitzen auf 170° in 100%ig. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> in *2-Amino-3-chlor-anthrachinon* übergeht. Aus 5 I u. 5 Naphthalin in 20 Dichlorbenzol mit 10 AlCl<sub>3</sub> entsteht bei 60° das entsprechende Naphthoylprod. (6 Teile). (A. P. 2 027 955 vom 14/8. 1934, ausg. 14/1. 1936. E. Prior. 14/8. 1933.)

DONAT.

**I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges.**, Frankfurt a. M., *Herstellung des 4-Trifluormethyl-2-aminophenylmethylsulfons (I)*. Ein Salz der *4-Trifluormethyl-2-nitrophenyl-*

*sulfonylessigsäure* (II), z. B. das aus 313 Teilen II (F. 156—157°) u. 63 wasserfreiem Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> in 700 W. durch Erhitzen am Rückfluß zum Sieden erhaltene Na-Salz, wird in wss. schwach alkal. Lsg. in das 4-Trifluormethyl-2-nitrophenylmethylsulfon (F. 150 bis 151°) übergeführt u. dieses durch übliche Red. in das als Farbstoffzwischenprod. verwendbare I (F. 94—95°) umgewandelt. (Schwz. P. 177 819 vom 7/8. 1933, ausg. 8/9. 1935. D. Prior. 24/8. 1932. Zus. zu Schwz. P. 172 361; C. 1935. II. 4500.) DONAT.

**Gesellschaft für Chemische Industrie in Basel**, Basel, Schweiz, *Alkylderivate hochmolekularer Imidazole*. Vgl. Schwz. P. 175 673; C. 1935. II. 2774. Nachzutragen ist, daß man auch mit *Cetylchlorid* umsetzen kann. *N-Cetyl- $\mu$ -methylbenzimidazolhydrochlorid* (I) wird in schwach HCOOH-haltige h. wss. Lsg. durch NaOH als Öl gefällt, das mit C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>Cl, 12 Stdn., 150—155° eine halbste M. liefert, geeignet zum *Wasser-echtmachen* von *Direktfarbstoffen*. Weitere Rkk.:  $\mu$ -Methylbenzimidazol (II) u. *Chlor-essigsäuredodecylester*, —  $\mu$ -Oxymethylbenzimidazol (IV) u. *Dodecylchlorid* (III), —  $\mu$ -Methyl-N-oxäthylbenzimidazolhydrochlorid u. *Stearinsäurechlorid*, —  $\mu$ -Äthylbenzimidazol u. *Octylbromid*, — Sulfonierung von I in Monohydrat bei 15—20° mit rauchender H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (24%), — *Chloracetylchlorid* mit *Methylaurylamin* zu *Chloracetylmethylaurylamid*, dieses mit II 6 Stdn. bei 155°. — NaSH in sd. A. mit *Äthylenchlorhydrin*, Ansäuern, Austreiben des H<sub>2</sub>S mit Luft, Filtrieren, Neutralisieren, Zugabe von alkoh. KOH u. Octadecylbromid, 1 Stde. kochen, filtrieren, Rückstand ist *Octadecylthioglykol*, Kp.<sub>13</sub> 235—248°. In Chlf. lösen, mit Thionylchlorid 1 Stde. am Rückfluß erwärmen, flüchtige Anteile im Vakuum abziehen, Rest mit II auf 160—165° erwärmen, bis Probe in angesäuertem W. l. — III zu  $\mu$ -Phenylbenzimidazol in Trichlorbenzol bei 190—200° zutropfen. — III mit IV auf 170—180° erhitzen. — III mit *Benzimidazol- $\mu$ -thioäthyläther* 10 Stdn. auf 150—155° erhitzen, dann bei 10—20° in Monohydrat mit rauchender H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> sulfonieren. (E. P. 439 261 vom 11/12. 1934, ausg. 2/1. 1936. Schwz. Priorr. 15/12. 1933 u. 16/11. 1934. Schwz. P. 178 747 vom 15/12. 1933, ausg. 16/10. 1935. Zus. zu Schwz. P. 175 673; C. 1935. II. 2474.) ALTPETER.

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

**Carl Becher jr.**, *Abbeizmittel für Lack- und Ölfarbenanstriche*. Vf. teilt Rohstoffe u. Vorschriften für ätzende, lösende u. kombinierte Abbeizmittel u. eine Patentübersicht mit. (Seifensieder-Ztg. 63. 9—10. 25—27. 47—49. 67—68. 1936. Erfurt.) NEU.

**G. S. Petrow** und **R. S. Krylowskaja**, *Über die Kondensation von Phenol mit Hexamethylentetramin zur Gewinnung von technischen Harzen*. Es wurden die Bedingungen zur Darst. von *Novolak-* u. *Resolharzen* durch Kondensation von C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>OH mit (CH<sub>2</sub>)<sub>6</sub>N<sub>4</sub> mittels Verschmelzens, in alkohol. u. in wss. Lsg. ermittelt. In beiden letzteren Fällen beträgt die Menge an freier NH<sub>3</sub> nur 50—60%, so daß das Prod. bei weiterem Erhitzen noch NH<sub>3</sub> abgeben muß. (J. chem. Ind. [russ.: Shurnal chimitscheskoi Promyslennosti] 12. 713—15. 1935. Moskau.) BERSIN.

**Barrett Co.**, New York, übert. von: **Karl Henry Engel**, Leonia, N. J., V. St. A. *Herstellung von Cumaronharzen* durch Polymerisation von Teerölen oder Naphthla, zweckmäßig nach dem Waschen mit Alkalihydroxydls., unterhalb etwa 25° (zweckmäßig bei —10 bis +20°) mit H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, die 1—15% B(OH)<sub>3</sub>, HBO<sub>2</sub> oder B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> enthält. Das Öl kann auch mit diesem Katalysator vorbehandelt u. dann mit H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> fertig polymerisiert werden. Hochschmelzendes leicht gefärbtes Harz. (A. P. 2 024 568 vom 20/7. 1932, ausg. 17/12. 1935.) PANKOW.

**I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges.**, Frankfurt a. M., *Herstellung stickstoffhaltiger Polyvinyl-derivate* durch Umsetzung von Polyvinylalkoholat mit einem Halogencyan, z. B. BrCN (bei etwa 0°). Verwendung bei der Herst. von Kunststoffen u. Kunstfäden. (F. P. 792 391 vom 12/7. 1935, ausg. 30/12. 1935. D. Prior. 21/8. 1934.) PANKOW.

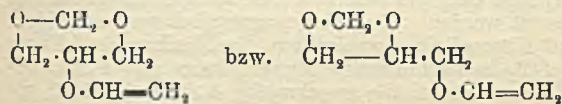
**Carbide and Carbon Chemicals Corp.**, V. St. A., *Herstellung von Polyvinylacetalen*. Polyvinylalkohol (I) wird teilweise acetalisiert; 2,5—7 Mol I werden mit 1 Mol Aldehyd bei Raumtemp. mit einem sauren Katalysator, der etwa 20—200% des Gewichtes von I 37%ig. Salzsäure entspricht, umgesetzt. Das Acetal besitzt gute Klebeigg., z. B. für Glas. Es kann mit Dimethyl-, Dibutylphthalat, Dibutyltartrat, Glykol, Glycerin als Weichmacher vermischt werden. Man kann den Aldehyd auf eine wss. Lsg. von I, oder auf eine Suspension von I in einem Lösungsm. für das Acetal einwirken lassen oder die Umsetzung in einer Fl. vornehmen, deren Zus. man so ändert,

daß während der Rk. keine feste Phase entsteht. Als Aldehyde sind genannt: HCHO, Acet-, Par-, n-Propion-, n-Butyr-, n-Hex-, n-Heptaldehyd, 2-Äthylhexaldehyd, Crotonaldehyd, 2-Vinylcrotonaldehyd, Hexadial, 2,3-Äthylpropylacrolein, 2,3-Isobutylamylacrolein, Benzaldehyd. (F. P. 792 661 vom 18/7. 1935, ausg. 7/1. 1936. A. Prior. 29/8. 1934.) PANKOW.

**Carbide and Carbon Chemicals Corp., V. St. A., Stabilisieren von Polyvinylestern** wie Polyvinylchlorid oder Mischpolymerisaten von Vinylchlorid u. einem organ. Vinylolester wie Vinylacetat durch Zusatz geringer Mengen (0,5–3%) eines Salzes einer schwachen organ. Säure mit Alkali, Erdalkali, Cd, Pb, Mn, Sb; z. B. den Stearaten, Oleaten, Ricinoleaten, Palmitaten, Abietaten, den Seifen von oxydiertem oder geblasenem Leinöl, geblasenem Ricinusöl, acetylierten Ricinoleaten, Lauraten, bas. Pb-Carbonat, Mn- oder Pb-Adipat, -Benzoat, -Tartrat, Pb-Acetate; diese Stoffe setzen die Empfindlichkeit der Polymerisate gegen Erhitzen u. Lichteinw. herab. Sie können auch zusammen mit anderen Stabilisatoren wie Harnstoff oder Cu-Oleat oder als Mischseifen, z. B. als Cd-Pb-Stearat oder Pb-Stearatoleat angewendet werden. (F. P. 791 914 vom 29/6. 1935, ausg. 19/12. 1935. A. Prior. 10/7. 1934.) PANKOW.

**I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges., Frankfurt a. M., Herstellung hochpolymerer Polyvinylester (Polyvinylformiat, -acetat, -propionat, -butyrat, -stearat, -benzoat)** durch Polymerisation in Ggw. von Peroxyden aliphat. Säuren mit wenigstens 4 C, wie die Peroxyde der Butter-, Capron-, Capryl-, Laurin-, Croton-, Chlor- oder Oxybuttersäure, der Monoäthyl- oder -methylester der Adipinsäure. Die Peroxyde der aliphat. Dicarbonsäuren sind wegen ihrer geringeren Löslichkeit weniger geeignet. Ferner können die gemischten Peroxyde der Stearin- u. Bernsteinsäure, der Stearin- oder Öl- u. Benzoesäure, der Laurin- u. Adipinsäure, der Hexyl- u. Chlorpropionsäure angewendet werden. Verwendung der Polymerisate für Lacke, Kunstleder, Fäden, Bänder, Röhren. (F. P. 792 963 vom 26/7. 1935, ausg. 14/1. 1936. D. Prior. 26/7. 1934.) PANKOW.

**I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges., Frankfurt a. M., Polymerisieren von Vinyläthern.** Man polymerisiert in Ggw. von SO<sub>2</sub> in An- oder Abwesenheit weiterer Lösungsmittel u. evtl. unter Zusatz von anderen Katalysatoren, wie BF<sub>3</sub> oder AlCl<sub>3</sub>. Man kann den Vinyläther in dem Maße, wie die Polymerisation fortschreitet, zu dem SO<sub>2</sub> geben oder umgekehrt. Im letzteren Fall setzt die Polymerisation erst nach längerem Einleiten von SO<sub>2</sub> ein. Z. B. kann Vinylbutyläther bei –10°, Vinyloxyäthyl-m-toluidin (I) bei –40° polymerisiert werden, wobei I ein plast. Polymerisat ergibt, das mit Säuren l. Salze gibt, die mit Diazolsgg. hochmolekulare Farbstoffe bilden. Vinyl-N-oxäthylanilin, Vinyl-N-oxäthyl-m-chloranilin, Vinyläthanolamin, Vinyl-8-oxychinolin (aus C<sub>2</sub>H<sub>2</sub> u. der entsprechenden organ. OH-Verb. in stark alkal. Medium), Vinylglycerinformaldehydacetal (s. nebenst. Formel) oder -acetaldehydacetaläther, der Vinyläther des Glycerinbenzaldehyd- oder -acetonacetals (aus C<sub>2</sub>H<sub>2</sub> mit Acetalen



mehrwertiger Alkohole mit wenigstens einem freien OH in stark alkal. Lsg.). Auch Mischungen der Vinyläther können polymerisiert werden. (F. P. 792 721 vom 22/7. 1935, ausg. 9/1. 1936. D. Prior. 26/7. 1934.) PANKOW.

**I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges., Frankfurt a. M., Polymerisieren von N-Vinylpyrrolen (N-Vinylpyrrol, -carbazol, -propylcarbazol, -isopropylcarbazol, -indol, -naphthocarbazol, -tetrahydrocarbazol** aus C<sub>2</sub>H<sub>2</sub> bei erhöhter Temp. in stark alkal. Medium mit Pyrrolverb.) in Ggw. oder Abwesenheit von Lösungs- oder Verdünnungsmitteln, W., Salzlsgg. oder in wss. Emulsion. OH-Verb. wie Alkohole in Ggw. geringer Mengen verd. Säuren oder von Mineralsäureanhydriden zers. die Monomeren. Man kann die Vinylpyrrole auch zusammen mit anderen Vinylverb. wie Vinyläthern u. -estern, Vinylphenylglykol, Vinylchlorid, Styrol, Acrylsäure, deren Estern, Nitril, Methacrylsäure u. deren Derivv., Isopropenylmethylketon, Butadien, Isopren, Vinylacetylen, Lein- oder Holzöl polymerisieren oder vor der Polymerisation andere Polymerisate wie Polystyrol, Polyvinylchlorid, Polyvinylester, -äther, Polyacrylsäure- oder -methacrylsäureester oder Mischpolymerisate dieser Stoffe zusetzen. Die Polymerisate können chloriert, nitrirt oder sulfoniert werden. Als Polymerisationskatalysatoren dienen BF<sub>3</sub>, SnCl<sub>4</sub>, ZnCl<sub>2</sub>, AlCl<sub>3</sub>, SO<sub>2</sub>, CO<sub>2</sub>, Phosgen, Sulfuryl-, Thionyl-, Acetyl-, Benzoylchlorid, Halogen, Halogenwasserstoffsäuren, organ. Peroxyde, O<sub>3</sub>, O<sub>2</sub>, S, S-Verb., akt. Kohle, Bleicherde, Na<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> oder Persulfate, Perborate, Chromate, Chlorate,

Perchlorate, Nitrate in alkal. Medium (KOH, Alkali- oder Erdalkalioxyde, -carbonate, -acetate, -phosphate, -formiate, NH<sub>3</sub>, Anilin, Pyridin, Piperidin). Diese Stoffe wie auch die Alkalimetalle wirken auf die Polymerisation verzögernd. Ligroin u. Cyclohexan besitzen geringe beschleunigende Wrkg. Aliph. Mono- oder Polyalkohole besitzen eine stark verzögernde, Schwermetalle u. ihre Salze, arom. OH-Verb., Äther eine schwach verzögernde Wrkg. Die Monomeren werden durch Dest. oder Umkrystallisation weitgehend gereinigt u. durch Bestrahlung oder Erwärmen anpolymerisiert. Die Polymerisate besitzen sehr hohe Wärmebeständigkeit; sie können mit Holzmehl, Zellstoffasern, Wollfasern, Ruß, Graphit, Asbest, Talkum, Quarz, BaSO<sub>4</sub>, ZnO, TiO<sub>2</sub>, Paraffin, Wachsen, Weichmachern wie Trikresylphosphat, Dibutylphthalat, Polybenzyl-naphthalin, Polyglykol, ihren Deriv., chloriertem Diphenyl, Naphthalin oder Acenaphthen gemischt werden. Je nach Zusatz erhält man Massen, die für Filme, Fäden, Überzüge z. B. auf Metall, Firnis, als Bindemittel für Schleifpapier, Schleifscheiben, Bremsbeläge, für Kunstleder, Wachstum, Schläuche, Stäbe, Isolierteile, Kondensatorbeläge, Isolierbänder für Kabel, Schmutzwaren verwendet werden können. — Man erhitzt 100 (Teile) Vinylcarbazol im Rührautoklaven 60 Stdn. mit 15 Na<sub>2</sub>CrO<sub>4</sub>, 10 NaOH u. 120 CaCl<sub>2</sub> in 120 W. auf 100—130°; es entsteht ein feinkörniges Polymerisat. (F. P. 792 820 vom 6/7. 1935, ausg. 11/1. 1936. D. Prior. 24/7. 1934.)

PANKOW.

**I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges.**, Frankfurt a. M., *Herstellung unlöslicher thermoplastischer Polyvinylketone (Polyvinylmethyl-, -äthyl-, -propylketon)* durch Behandeln mit geringen Mengen von Alkali (Hydroxyde der Alkali- u. Erdalkalimetalle, Carbonate der Alkalimetalle, NH<sub>3</sub>, Pyridin, Piperidin), evtl. bei erhöhter Temp. Man kann den alkal. Stoff in das Polymerisat einbringen (in Lsg., Emulsion, als Pulver) oder auf Polymerisatplatten aufbringen. (F. P. 792 131 vom 8/7. 1935, ausg. 23/12. 1935. D. Prior. 7/7. 1934.)

PANKOW.

**Norddeutsche Seekabelwerke Akt.-Ges.**, Deutschland, *Verwendung biegsamer Röhren, Bänder, Platten und Fäden aus Polystyrol* oder anderen polymerisierten Olefinarylen zum Verpacken von Lebensmitteln, Tabak oder anderen gegen Feuchtigkeit empfindlichen Stoffen, wobei das Verkleben der Platten durch Benetzen der Oberfläche mit Bzl., Mischungen von Bzl., Bzn. oder A. erfolgt. (F. P. 45 798 vom 19/1. 1935, ausg. 3/12. 1935. D. Prior. 28/2. 1933. Zus. zu F. P. 762 838; C. 1934. II. 1380.)

PANKOW.

**Ellis-Foster Co.**, New Jersey, übert. von: **Carleton Ellis**, Montclair, und **William P. ter Horst**, Wayne, N. J., V. St. A., *Herstellung harzartiger und plastischer aliphatischer Polysulfidmassen* durch Umsetzung von Chlorhydrinen mit 3 oder mehr C im Molekül (*Glycerindichlorhydrin*, insbesondere das  $\alpha$ -Chlorhydrin) mit Sulfiden oder Polysulfiden des K, Na, NH<sub>4</sub> oder Ca. Die Komponenten können direkt oder in wss. Emulsion miteinander umgesetzt werden. Das Umsetzungsprod. von  $\alpha$ -Dichlorhydrin mit Na<sub>2</sub>S kann in Lsg. mit Nitrocellulose gemischt u. die Mischung auf Filme verarbeitet werden; es gibt mit SCl<sub>2</sub> kautschukartige Massen, kann mit POCl<sub>3</sub> behandelt werden, auf Filme verarbeitet werden, die zweckmäßig 4 Stdn. bei 100° gehärtet werden; es kann auch mit Benzoylchlorid behandelt werden; ferner kann es zum Imprägnieren von Papier dienen, durch Behandlung mit HCHO u. HCl (Phosphor-, Essigsäure) wird die Papieroberfläche gehärtet. Das Umsetzungsprod. aus Alkali-polysulfid u.  $\alpha$ -Dichlorhydrin bildet insbesondere nach dem Heizen auf 80—120° festhaftende Überzüge auf Metall. Man kann diese mit Sulfid oder Polysulfid erhaltenen Umsetzungsprodd. auch mit den aus SCl<sub>2</sub> u. Phenolen erhaltenen Harzen oder Schellack verschmelzen u. diese Massen mit Holzmehl auf Linoleum verarbeiten oder für sich zum Verkleben von Papier (Cellophanersatz) verwenden. (A. P. 2 026 875 vom 15/10. 1931, ausg. 7/1. 1936.)

PANKOW.

**Alexander Tschirch** und **Erich Stock**, Die Harze. Die botan. u. chem. Grundlagen unserer Kenntnisse über die Bildg. d. Entwicklg. u. d. Zusammensetzg. d. pflanzlichen Exkrete. 3. umgearb. Aufl. von A. Tschirch. Die Harze u. d. Harzbehälter. Bd. 2, Hälfte 2, T. 2. Berlin: Borntraeger 1936. (XV, S. 1017—1858.) 4<sup>o</sup>. M. 81.—; geb. M. 86.—.

## XII. Kautschuk. Guttapercha. Balata.

**St. Reiner** und **O. Dudlitz**, *Das Patentschrifttum auf dem Latex- und Kautschukgebiete in den Jahren 1933—1934*. (Caoutchouc et Guttapercha 32. 17 273—76. 17 308 bis 17 310. 17 339—40. 17 371—73. 33. 17 405—07. 17 437—38. 15/2. 1936.) RIEBL.

**Edgar Rhodes und K. C. Sekar**, *Aufrahmung von Latex mit Tragantgummi*. Beschreibung des E. P. 415 133 (C. 1935. II. 2139). (J. Rubber Res. Inst. Malaya 6. 137—39. Dez. 1935.) RIEBL.

**Edgar Rhodes und K. C. Sekar**, *Aufrahmung von Latex mit Karobén (Johannisbrot-Gummi)*. Beschreibung des E. P. 430 935 (C. 1935. II. 3446). (J. Rubber Res. Inst. Malaya 6. 140—42. Dez. 1935.) RIEBL.

**T. L. Garner und C. M. Blow**, *Die Plastizierung von Kautschuk*. Auf Grund von Vers. in einem kleinen WERNER-PFLEIDERER-Mischer wurde festgestellt, daß die Plastizierung in einer O<sub>2</sub>-Atmosphäre schneller fortschreitet als in einer N<sub>2</sub>-Atmosphäre (vgl. C. 1931. II. 2524), daß Smoked Sheets u. eine Kautschuk-Gasrußmischung gleicher ursprünglicher Plastizität nach unter gleichen Bedingungen erfolgter Mastizierung verschieden plast. erscheinen — u. zwar ist die Mischung weicher geworden als der Sheetkautschuk —, daß der Einfluß des Sauerstoffs auf die Plastizierung ebenso wie der des untersuchten Weichmachers (Zinklaurat) bei Smoked Sheetkautschuk größer ist als bei der Gasrußmischung. Die aus diesen Resultaten zu ziehenden Folgerungen werden besprochen. (Trans. Instn. Rubber Ind. 11. 436—38. Dez. 1935.) RIEBL.

**L. Frumkin und V. Margaritov**, *Die schockabsorbierende Eigenschaft von Gummi*. Die schockabsorbierende Eig. von Gummi verschiedener Zus. wurde mittels des von CHIZHEVSKII konstruierten App. (Pendelhammer), dessen theoret. Grundlagen erörtert werden, untersucht. Sie wird durch zwei Kriterien  $W$  u.  $\tau$  charakterisiert, wobei  $W$  den Grad der Transformation mechan. Energie in Wärme u.  $\tau$  die Kraftverminderung des Schocks infolge Erhöhung der Schockdauer anzeigt. Die Abhängigkeit der Größe  $W$  von der Schockenergie, der Natur u. prozentualen Menge der Füllstoffe u. ihre Beziehung zum therm. Effekt wiederholter Deformationen, sowie die Abhängigkeit der Größe  $\tau$  von der Deformationsenergie wird aufgezeigt. Ebenso die Veränderungen der Schockabsorption bei Beanspruchung des Gummis in einem SCHOPPER-Ermüdungsapp., bzw. während der darauffolgenden Erholung. Vf. gelangt zu folgender Hypothese: Die gegenseitige Bindung (Benetzung) von Kautschuk u. akt. Füllstoffen wird bei wiederholter Dehnung des Vulkanisates gelockert u. dementsprechend nimmt auch die Fähigkeit zur Schockabsorption ab. Bei Mischungen mit inakt. Füllstoffen dagegen, wobei prakt. keine Bindung besteht, bewirkt wiederholte Dehnung eine Verbesserung der gegenseitigen Benetzung u. eine innigere Aufnahme des Füllstoffes. Die Schockabsorption wird dadurch erhöht. — Während der Ermüdung zeigten alle Proben eine dem Grade nach von der Natur der Füllstoffe abhängige (Grenzflächenerscheinung?) Dichtezunahme, die bei Erholung wieder zum ursprünglichen Wert rückgängig gemacht wird. Die Größe  $\tau$  ist nur von den Eigg. des Kautschuks, nicht aber von den Eigg. der Füllstoffe abhängig. (J. Rubber Ind. [russ.: Shurnal resinowoi Promyshlennosti] 11. Nr. 3. 213—22. Nr. 5. 424—29. Nr. 7. 113—15; Rubber Chem. Technol. 8. 528—47. Okt. 1935.) RIEBL.

—, *Die Entwicklung der Vulkanisationstechnik*. Kurze Besprechung der modernen Beschleunigertypen u. prakt. Winke für deren Anwendung in der Gummiwarenfabrikation. (Gummi-Ztg. 50. 221. 28/2. 1936.) RIEBL.

**Keiiti Shimada**, *Grundlegende Untersuchungen über die Eigenschaften organischer Beschleuniger*. XII. *Einwirkung organischer Basen auf Kautschuksole*. (X. vgl. C. 1935. I. 1457.) Der zeitliche Verlauf der Viscositätsänderung verd. benzol. Kautschuklsgg. bei Zufügung kleiner Mengen von Pyridin, Piperidin,  $\alpha$ -Picolin, Indol, Scatol bzw. Acridin wurde festgestellt. Aus den Ergebnissen wird gefolgert, daß Acridin eine Depolymerisation (entsprechend den vom Vf. als C-Typ bezeichneten Beschleunigern), die übrigen Basen eine Desaggregation (gleich den B-Typ-Beschleunigern) des Kautschuks bewirken. Die Viscositätsabnahme der Kautschuklsg. unter dem Einfluß von Acridin läßt sich durch die Formel  $\eta_t - \eta_0 = k \cdot \log t$ ;  $k = a + b t$  ausdrücken. Wahrscheinlich reagiert Acridin mit dem depolymerisierten Kautschuk. Es besteht ein naher Zusammenhang zwischen der Basizität organ. Basen u. ihrer Wirksamkeit bzgl. der Desaggregation von Kautschuk.

XIII. *Einwirkung organischer Säuren auf Kautschuklösungen*. Kleine Mengen Butter-, Valerian-, Propion-, Monochloroessig-, Bromoessig-, p-Brombenzoe- bzw. o-Jodbenzoesäure wurden einer verd. benzol. Kautschuklsg. zugefügt u. der zeitliche Verlauf der Viscositätsänderung wurde festgestellt. Ebenso wie die meisten organ. Basen bewirken die meisten organ. Säuren eine Desaggregation des Kautschuks (B-Typ), nur o-Jodbenzoesäure eine mehr dem C-Typ entsprechende Depolymerisation, wahrscheinlich infolge des im Molekül vorhandenen Jods. Das charakterist. Verh. von

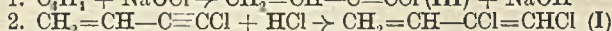
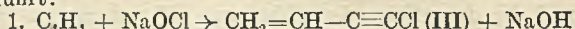
C-Typ-Beschleunigern kann auf die Anwesenheit solcher reakt. Gruppen im Molekül zurückgeführt werden. (Rubber Chem. Technol. 9. 15—20. Jan. 1936.) RIEBL.

F. Ssacharow, *Einige Gesetzmäßigkeiten bei den Plastifikations- und Mischprozessen*. Theoret. Grundlagen für die Berechnung u. Regelung der Plastifikations- u. Mischvorgänge in der Kautschukverarbeitung. (J. Rubber Ind. [russ.: Shurnal resinowoi Promyshlennosti] 12. 502—09. 612—24. 1935.) SCHÖNFELD.

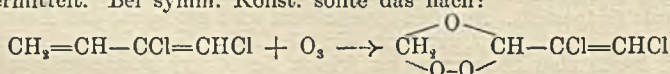
J. D. Hastings, *Der Einfluß der Trocknungsbedingungen auf die Alterungseigenschaften von Sheetkautschuk*. Es wurde gefunden, daß in allen Fällen — ausgenommen extrem verd. Latex — die sogenannt luftgetrockneten (air dried) Sheets bei der Alterungsprüfung in der BIERER-DAVIS-Sauerstoffbombe schlechtere Resultate zeigten als die, wie üblich, geräucherten (smoked) Sheets. Eine Erklärung für diese Erscheinung kann noch nicht gegeben werden. (J. Rubber Res. Inst. Malaya 6. 90—104. Dez. 1935.) RIEBL.

—, *Die Entwicklung des synthetischen Kautschuks*. Chronolog. Übersicht der Entw. in Deutschland bis zum gegenwärtigen Butadien-Natriumkautschuk, dessen Herst. u. Eigg. kurz besprochen werden. (Gummi-Ztg. 50. 218—19. 28/2. 1936.) RIEBL.

A. L. Klebanski, A. S. Wolkenstein und A. P. Orlowa, *Synthese des  $\alpha,\beta$ -Dichlorbutadiens und seine Polymerisation*. Im Anschluß an den von CAROTHERS (C. 1934. I. 3405) untersuchten Einfluß der Substituenten in Butadienderivv. auf die Polymerisationsgeschwindigkeit u. Güte des Polymerisats wurde auf Grund theoret. Überlegungen die Synthese des *Dichlor-1,2-butadiens-1,3* (I) aus *Monovinylacetylen* (II) durchgeführt. Die zunächst angestellten Vorvers. zur Chlorierung von II mittels  $\text{SbCl}_5$  in  $\text{SbCl}_3$  bzw.  $\text{CuCl}_2$  in Ggw. von  $\text{CuCl} + \text{NH}_4\text{Cl}$ , bzw.  $\text{FeCl}_3 + \text{CuCl} + \text{NH}_4\text{Cl}$  zu *Dichlorvinylacetylen* führten zu nicht einheitlichen Prodd., deren Polymerisation schwer reproduzierbar war. Aus diesem Grunde wurde die Synthese in 2 Stufen wie folgt durchgeführt:



Das durch 16-std. Schütteln von II mit einer wss. Lsg. von Hypochlorit + 15—20% Alkali nach 1. erhaltene *Chlor-1-vinyl-2-acetylen* (III), Kp.<sub>760</sub> 55—57°, D.<sup>7</sup> 1,021, D.<sup>20</sup> 1,0034, n<sub>D</sub><sup>20</sup> = 1,4698 ist entgegen den Angaben von JACOBSON u. CAROTHERS (C. 1934. I. 1028) nicht explosibel u. nicht selbst entzündlich. Mit ammoniakal.  $\text{AgNO}_3$  gibt es einen weißen, mit LOSWAY-Reagens einen gelben Nd. Die Hydratation zum Keton gelang nicht. Bei der Darst. von III wurde als Nebenprod. ein Keton oder Aldehyd (*Semicarbazon*, F. 197—198°) unbekannter Zus. erhalten. — Nachdem Verss. unter milden Bedingungen selbst in Ggw. von Katalysatoren nur zu einer geringfügigen Anlagerung von HCl an III geführt hatten, wurde wie folgt verfahren: Wss. HCl (D. 1,19) wurde bei —10° mit HCl bis zu einem Geh. von 50—53% gesättigt, mit III u.  $\text{CuCl} + \text{NH}_4\text{Cl}$  versetzt, 16 Stdn. geschüttelt, das Prod. gewaschen u. fraktioniert. 56% Ausbeute an I, Kp.<sub>105</sub> 60—65°, D.<sup>15</sup><sub>15</sub> 1,2070, n<sub>D</sub><sup>15</sup> = 1,5078. Die Oxydation von I mittels alkal.  $\text{KMnO}_4$  lieferte *Oxalsäure*, bei energ. Einw. von Ozon wurde daneben auch  $\text{HCOOH}$  erhalten. *Maleinsäureanhydrid* lagert sich an I nicht an. Die Darst. eines Anilindochlorbutadiens gelang nicht, obwohl eine Umsetzung von I mit *Anilin* unter Bldg. von Anilinchlorhydrat stattfand. Verss. zur Verseifung von I schlugen fehl. Die Stellung der Halogenatome in I wurde durch Einw. von molekularen Mengen  $\text{O}_3$  auf I ermittelt. Bei symm. Konst. sollte das nach:



erhaltene Ozonid bei der Spaltung  $\alpha,\beta$ -Dichloracrylsäure, F. 85—86° geben; bei unsymm. Konst. sollte die  $\beta,\beta$ -Säure entstehen. Es wurde das  $\alpha,\beta$ -Isomere erhalten. — Die spontane Polymerisation von I verläuft, wie zu erwarten, bedeutend langsamer als die von *Chloropren*, jedoch schneller als diejenige von *Chlorbutadien*. Es entsteht zunächst eine gelatineartige M., die bei Abschluß von Luft- $\text{O}_2$  in ein farbloses glasartiges Prod. übergeht. Durch Behandlung mit  $\text{CH}_3\text{OH}$  oder A. läßt sich das *Polymerisat* von I befreien. Es ist ll. in Chlf., Bzl.,  $\text{CCl}_4$ ,  $\text{CS}_2$ , unl. in Bzn., Kerosin, Aceton u. A.; die nach dem Verdunsten des Lösungsm. erhaltenen Filme adhäreren an Glas, u. sind widerstandsfähig gegenüber der Einw. chem. Reagentien (selbst HF). Temp.-Erhöhung u. Licht beschleunigt die Polymerisation von I, Benzoylperoxyd wirkt nur wenig beschleunigend. Das *Polymerisat* läßt sich ohne zu kleben walzen; das nach Zusatz von 20%  $\text{MgO}$ , 5%  $\text{ZnO}$ , 2% Phenyl- $\beta$ -naphthylamin u. 5% Kolophonium bei 2 kg Druck

im Laufe von 65 Min. vulkanisierte Prod. hat die Eigg. von *Ebonit*. (Chem. J. Ser. A. J. allg. Chem. [russ.: Chimitscheski Shurnal. Sser. A. Shurnal obschtschei Chimii] 5 (67). 1255—67. 1935.) BERSIN.

O. M. Hayden, *Die Prüfung von Kautschuk und kautschukähnlichen Stoffen auf Ölfestigkeit*. (Vgl. C. 1935. I. 1946.) (Proc. Amer. Soc. Test. Mater. 34. Part II. 635 bis 643.) RIEBL.

J. H. Dillon, *Fine Fallbeilprüfung für Laufflächengummi*. Prüfung des Widerstandes gegen Einschneidung der Lauffläche bei Anprall gegen scharfkantige Hindernisse mittels eines von verschiedenen Höhe auf ein Probestück fallen gelassenen Stahlkeils. Erörterung der theoret. Grundlagen der Prüfmethode. Beschreibung der prakt. Durchführung u. des dazu konstruierten App. Mitteilung u. Besprechung zahlreicher Vers.-Ergebnisse. (Ind. Engng. Chem., Analyt. Edit. 8. 68—71. 15/1. 1936.) RIEBL.

Canadian General Electric Co. Ltd., Toronto, Ontario, Canada, übert. von: Herman L. Grupe, Scotia, und Roy H. Kienle, Schenectady, N. Y., V. St. A., Öl- und lösungsmittelfeste Kautschukmischung. Man mischt eine alkal. Lsg. oder eine wss. Dispersion von *Alkydharz* mit *Kautschukmilch*, koaguliert, trocknet, mischt mit Füllmassen u. vulkanisiert. (Can. P. 347 518 vom 14/10. 1932, ausg. 15/1. 1935.) PANKOW.

Imperial Chemical Industries Ltd., London, und William Baird, Manchester, *Alterungsmittel für Kautschuk*. (E. P. 434 951 vom 6/2. 1934, ausg. 10/10. 1935. — C. 1935. II. 3846 [F. P. 783 953].) PANKOW.

Imperial Chemical Industries Ltd., London, und William Baird, Manchester, *Alterungsmittel für Kautschuk*, bestehend aus einem Alkoxy- oder Polyalkoxydiarylammin, das die Alkoxygruppe in 3-, 3'-, 4-, 4'-, 5- u./oder 5'-Stellung zur NH-Gruppe enthalten kann; z. B. *p-Methoxydiphenylamin*, *3-Methoxy-4'-methylidiphenylamin*, *3,4'-Dimethoxydiphenylamin*. (E. P. 435 024 vom 6/2. 1934, ausg. 10/10. 1935. Zus. zu E. P. 434 951; vgl. vorst. Ref. Aust. P. 21 198/1935 vom 5/2. 1935, ausg. 31/10. 1935. E. Prior. 6/2. 1934.) PANKOW.

Imperial Chemical Industries Ltd., London, und Kenneth Shelley Jackson, Runcorn, England, *Stabilisieren von Chlorkautschuk* gegen Lichteinw. Chlorkautschuk wird aus seiner Lsg. mit Methanol gefällt u. mit einer weiteren Menge Methanol in Berührung gebracht. Dieses Verf. kann mehrfach wiederholt werden. So behandelter Chlorkautschuk gibt mit 33% Dibutylphthalat sehr dünne biegsame Filme. (E. P. 433 196 vom 11/12. 1933, ausg. 5/9. 1935.) PANKOW.

Imperial Chemical Industries Ltd., London, und Joseph Grange Moore, Runcorn, Cheshire, England, *Stabilisieren von Chlorkautschuk* gegen Lichteinw. durch Zusatz von l. organ. Peroxyden wie Benzoylperoxyd (10%) oder Benzoylhydroperoxyd (6%). Man kann auch von einem durch Behandeln mit Methanol nach E. P. 433 196 (vgl. vorst. Ref.) stabilisierten Chlorkautschuk ausgehen. (E. P. 432 905 vom 5/2. 1934, ausg. 5/9. 1935.) PANKOW.

Imperial Chemical Industries Ltd., London, und Joseph Grange Moore, Runcorn, England, *Herstellung von Filmen aus Chlorkautschuk*. Die Gießunterlage wird vor dem Ausgießen der Chlorkautschuklsg. mit einer Schicht aus Leim oder Gelatine oder mit einer Lsg. von Na-Silicat überzogen. Der Film läßt sich leicht von der Unterlage abheben. (E. P. 432 803 vom 2/2. 1934, ausg. 29/8. 1935.) PANKOW.

#### XIV. Zucker. Kohlenhydrate. Stärke.

W. Geese, *Einige praktische Ergebnisse aus dem Fabrikbetriebe über Verbundverdampfer nach Claassen*. (Zbl. Zuckerind. 43. 796—98. 1935.) TAEGENER.

W. Seifert, *Neue Wege für die Saftvorwärmung*. Über die Verwendung von Spiralwärmern (Einzelheiten im Original), wodurch man mit einem Drittel der sonst benötigten Heizfläche auskommt. (Dtsch. Zuckerind. 60. 719—20. 1935.) TAEGENER.

J.-A. van der Veer, *Die kontinuierlich arbeitende „Werkspoor“-Schnellkühlmaische und ihre Anwendung in Rohzuckerfabriken und Raffinerien*. Allgemeine theoret. Betrachtungen über Vermehrung der Kristallmenge u. das Sinken der Reinheit des Muttersirups durch Abkühlen der Füllmasse. Die Verwendung der Schnellkühlmaische für Füllmassen hoher u. mittlerer Reinheiten in Roh-, Weißzuckerfabriken u. Raffinerien. Besonders wird die Abkühlung der Nachprod.-Füllmassen behandelt. — Eingehende Beschreibung der Konstruktion u. Wirkungsweise der „WERKSPoor“-Schnellkühl-

maische u. ihrer Vorteile; auch bei nicht kontinuierlichem Betrieb ergibt sie bemerkenswerte Ergebnisse. (Sucrerie belge 55. 45—49. 66—72. 87—93. 1/11. 1935.) TAEGENER.

**H. Gaertner**, *Nachproduktenarbeit*. Antwort an CLAASSEN (vgl. C. 1936. I. 1330). (Zbl. Zuckerind. 43. 742—43. 1935.) TAEGENER.

**H. Claassen**, *Nachproduktenarbeit*. Erwiderung zu vorst. ref. Arbeit. (Zbl. Zuckerind. 43. 760—61. 1935.) TAEGENER.

**R. Dutilloy**, *Die Melassefrage und der Salzquotient*. Es ist falsch, nur einen niedrigen Salzquotienten (fünf u. darunter) in Betracht zu ziehen, um daraus zu schließen, daß die Menge der anfallenden Melasse ihr Minimum erreicht hat. Der alleinige Faktor ist der wahre Prozentgeh. des mit der Rübe eingeführten Zuckers oder besser noch das Melassegewicht, bezogen auf % weiße Ware. Bereits SAILLARD hat gezeigt, daß bei n. Arbeitsweise etwa 3-mal so viel Zucker als Melasse erhalten wird. (Bull. Ass. Chimistes 52. 760—66. Nov. 1935.) TAEGENER.

**O. W. Willcox**, *Die Erschöpfbarkeit von Melassen*. Der Unterschied zwischen Rüben- u. Rohrmelassen besteht hauptsächlich in ihrem verschiedenen Geh. an reduzierenden Zuckern. Letztere enthalten reichliche u. im allgemeinen veränderliche Mengen davon. Die n. Erschöpfbarkeit einer Melasse hängt normalerweise ausschließlich von der optimalen Aschenkonz. u. der durch die reduzierten Zucker beeinflussten Löslichkeit des Zuckers ab. Die Aschenmenge u. die Menge an reduzierenden Stoffen, bezogen auf die Maischen- u. Schleudertemp., sind die krit. Faktoren der Erschöpfbarkeit. Die Schleudertfähigkeit der Füllmasse ist größtenteils vom Sättigungskoeff. abhängig. Zur prakt. Berechnung der Erschöpfbarkeit muß die Trockensubstanz (Brixgrade), Zuckergeh., Asche u. Menge an reduzierenden Stoffen bestimmt werden. (Facts about Sugar 30. 371—72. Okt. 1935.) TAEGENER.

**Victorino M. Kilayko**, *Herstellung von hochwertigen Melassen*. Unter diesem Namen versteht man Invertzuckerrüpe, deren Reinheit so niedrig wie die der Endmelassen ist, deren Gesamtzuckergeh. aber über 30% höher liegt als der der Melassen. An Stelle der bisher schwierigen Herst.-Weise wird eine neue Methode vorgeschlagen. Näheres im Original. (Sugar News 16. 386—88. 1935.) TAEGENER.

**B. N. Singh, S. C. Chakravarti und Y. V. Rao**, *Einfluß des Tauchens in Lösungen verschiedener Wasserstoffionenkonzentration auf die Keimung und das Wachstum von Zuckerrohr*. Behandlung mit schwach sauren Lsgg. ( $pH = 6$ ) stimuliert zu kräftigem Wachstum, doch bewirkt diese Behandlung auch eine weitgehende Umlagerung von Saccharose in Glucose. Letztere Schädigung geht beim Neutralpunkt auf ein Minimum zurück. (Indian J. agric. Sci. 5. 715—28. Dez. 1935. Benares.) GRIMME.

**G. V. Caesar und E. E. Moore**, *Konsistenzänderungen in Stärkepasten*. Tapioka-, Mais-, Weizen-, Kartoffel- und Batastenstärke. Mittels eines neuartigen Konsistometers mit 5 l Fassungsraum, W.-Mantel u. Bodenheizung von 750 Watt sowie Elektromotor u. Meßvorr. wurde die Konsistenz von Pasten der genannten Stärkearten gemessen u. in Temp.-Diagrammen eingezeichnet. Der Degenerationsgrad einer Stärke wird durch die Diagramme genau gegeben. Einzelheiten im Original. (Ind. Engng. Chem. 27. 1447—51. Dez. 1935. New York, Stein, Hall & Co. Inc.) GROSFELD.

**Ph. Orth**, *Der Wert der  $pH$ -Bestimmung in der Zuckerindustrie*. Wenn die Alkalitätsbest. durch Titration nicht genau genug ist, ist die  $pH$ -Best. in Zuckerfabrikprodd. sehr vorteilhaft. Dies ist besonders im Bereich von  $pH = 6,0$ — $8,5$  der Fall u. bei Prodd., die nur eine geringe Pufferung besitzen. Außerhalb dieser Grenzen wird besser die alkalimetr. Titration für die laufende Betriebskontrolle beibehalten. Die colorimetr. Methode ist für die Praxis innerhalb eines  $pH = 6,0$  u.  $8,5$  ausreichend; ihre Ausführung ist noch einfacher als die Titration. — Allen Methoden der  $pH$ -Messung haften Fehlerquellen an; der techn.  $pH$ -Wert weicht vom wirklichen  $H^+$ -Potential ab. Deshalb muß eine genaue, bestimmte Methode für die techn. Best. festgelegt werden, an die man sich dann auch zu halten hat. Es werden einige prakt. erprobte Methoden vorgeschlagen. (Bull. Ass. Chimistes 52. 729—51. Nov. 1935.) TAEGENER.

**Renato Salani und Mario Testoni**, *Über reduzierende Stoffe im Diffusionsaßf.* Während die FEHLINGSche Lsg. das gesamte Red.-Vermögen einer Lsg. angibt, hat OSTs Fl. eine selektive Wrkg. auf Lävulose; auch Arabinose wird dadurch reduziert. Damit ergibt sich eine Möglichkeit, mit genügender Annäherung das Verhältnis der gesamten reduzierenden Substanzen, die aus einer Inversion des Zuckers entstanden sind, sowie das Verhältnis, das den fremden Substanzen oder der Hydrolyse von in den Rüben enthaltenen Komplexverbb. (speziell den Pektinen) entspricht, bestimmen



zu können. Man hat also neue Unterscheidungsmerkmale für den Reifezustand der Rüben auf dem Feld, ihre Beschaffenheit während des Lagerns in Silos u. Mieten u. auch für die Kontrolle der Diffusionsarbeit. — Die Differenz aus dem mit FEHLINGScher Lsg. u. OSTSCHEr Lsg. gefundenen Werte gibt die Menge an reduzierenden Stoffen an, die „Nicht-Invertzucker“ darstellen. Rüben mit niedrigster Reinheit haben die größte Menge an „Nicht-Invertzucker“; ihr Betrag schwankt zwischen 23,7 u. 44,4% der gesamten reduzierenden Stoffe. (Ind. saccharif. ital. 28. 460—61. 1935.) TAEGENER.

**K. Šandera**, *Verbindliche konduktometrische Aschebestimmung bei Handelsanalysen von Rohrzucker. Erfahrungen aus der zweiten Campagne (1934)*. (Vgl. C. 1935. II. 1979.) Die gleichzeitige Verwendung der handelsüblichen (gravimetr.) Aschenbest. u. der konduktometr. Methode haben auch in der letzten Campagne gute Übereinstimmung der Ergebnisse geliefert. Bei 6700 Mustern ergab sich gravimetr. ein durchschnittlicher Aschengeh. von 0,8862%, während konduktometr. 0,8822% gefunden wurden; der Gesamtunterschied bei allen Mustern betrug also nur 0,004%. Diese gute Übereinstimmung berechtigt die ausschließliche Einführung der konduktometr. Aschenbest. bei Rohrzuckern bis zu einem Aschengeh. von 1,00 oder bis 1,20. (Z. Zuckerind. čechoslov. Republ. 60 (17). 65—70. Nov. 1935.) TAEGENER.

**Louis Sattler, John E. Mull und Irving Lorge**, *Asche in Rohrrohruzuckern*. Mit einiger Sorgfalt läßt sich entweder die Gesamtasche oder die wasserlösliche Asche aus konduktometr. Bestst. an unfiltrierten Lsgg. von Rohr-Rohrzuckern mittels der angegebenen Gleichungen mit einer prakt. hinreichenden Genauigkeit berechnen. Falls größere Genauigkeit verlangt wird, empfiehlt es sich, mit filtrierten Lsgg. zu arbeiten u. die wasserlösliche Asche mittels der ursprünglich von ZERBAN u. SATTLER empfohlenen Gleichung zu ermitteln. (Facts about Sugar 30. 377—78. Okt. 1935.) TAEGENER.

**Fridman und Potemkin**, *Bestimmung von SO<sub>2</sub> in Schwefeldioxydgasen durch Absorption in Jod*. Die SO<sub>2</sub>-Best. im Gas erfolgte im ORSAT-App. mittels 1/10-n. Jodlsg. Die Methode ist sehr genau. (Soviet Sugar [russ.: Ssowjetski Ssachar] 1935. Nr. 1. 48.) SCHÖNFELD.

**Rudolf Picka**, Prag, *Scheidung von Diffusionssäften durch fortlaufende Einführung des Scheidemittels in den Diffusionssaft während dessen Abziehung unmittelbar nach Austritt aus dem Diffuseur oder aus einem geschlossenen Pülpfänger*. Gegebenenfalls wird am Anfang zuerst der Scheidemittelzufluß u. dann erst der Saftzufluß in die Saftleitung geöffnet, wobei der Scheidemittelzufluß derart geregelt wird, daß man mit der gegebenen Menge bis zum Einstellen des Saftabzuges ausreicht. Vgl. F. P. 781 232; C. 1935. II. 2299. (Oe. P. 144 384 vom 13/11. 1934, ausg. 25/1. 1936. Tschechosl. Prior. 14/12. 1933.) M. F. MÜLLER.

**Spreckels Sugar Co.**, San Francisco, Calif., übert. von: **Sherman Chase Meredith**, San Mateo, **Paul Warren Alston**, Concord, und **Edward Taber Winslow**, Saratoga, Calif., V. St. A., *Gewinnung von Zucker aus verdünnter Zuckerrübenmelasse durch Fällen des Zuckers mit Kalk in einem mit einer Mahlvorr. versehenen Gefäß, zweckmäßig in einer Kolloidmühle*. Dadurch wird eine weitgehende Ausnutzung der zugeführten Kalkmenge erreicht. Die Aufarbeitung des filtrierten Gutes geschieht in üblicher Weise. — Zeichnung. (A. P. 2 016 609 vom 23/1. 1933, ausg. 8/10. 1935.) M. F. MÜLLER.

**Johannes Hendrik van der Meulen**, Arnhem, Holland, *Herstellung löslicher Stärke durch Einw. von Hypohalogeniten auf in W. aufgeschlemmte Stärke oder stärkehaltige Stoffe, dad gek., daß während oder nach der Einw. der Hypohalogenite NH<sub>3</sub> oder ähnliche Stickstoff-Wasserstoffverb., wie Amine oder Ammoniumbasen, insbesondere Alkylamine, u. substituierte Amine, wie Äthanolamin u. Äthylendiamin, sowie Hydrazin, zugesetzt werden*. — 1000 g Kartoffelstärke oder eine andere Stärkeart, z. B. Tapiokastärke, werden mit 1,4 l W. angerührt u. darauf mit 300 cem Hypochloritlauge (150 g wirksames Cl<sub>2</sub> im l enthaltend) versetzt. Man läßt das Gemisch während 1 Stde. einwirken u. rührt von Zeit zu Zeit dabei um. Darauf fügt man unter Rühren 300 cem NH<sub>3</sub> (85 g NH<sub>3</sub> im l) zu u. läßt weiter 1/2 Stde. einwirken. Nach 1/2 Stde. wird abgenutscht u. mit W. gewaschen. Die schwach gelb gefärbte Stärke wird mit 1500 cem W. aufgerührt u. mit 10—25 cem Bleichlauge behandelt, wobei die gelbe Farbe wieder in weiß übergeht. Nach 10—15 Min. wird mit HCl schwach sauer gemacht, mit NaHSO<sub>3</sub>-Lsg. das überschüssige Chlor bzw. Hypochlorit weggenommen, filtriert, gewaschen u. getrocknet. (D. R. P. 624 988 Kl. 89 k vom 6/5. 1933, ausg. 1/2. 1936.) M. F. MÜLLER.

**Duintjer Wilkens Meihuizen & Co. N. V.**, Veendam, Holland, *Herstellung löslicher Stärke*. (Oe. P. 144377 vom 4/5. 1934, ausg. 25/1. 1936. D. Prior. 5/5. 1933. — Vgl. vorst. Ref. [D. R. P. 624 988].) M. F. MÜLLER.

## XV. Gärungsindustrie.

**J. Kettner**, *Untersuchung von Brauwässern*. Bericht über Unters.-Ergebnisse. Sehr salzarmes W. ist für Hefebehandlung ungeeignet, da diese nach einiger Zeit infolge Mineralstoffmangel Degenerationserscheinungen zeigt. Bei ausgesprochenen Carbonatwässern mit geringem Magnesiumgehalt ist vor der Enthärtung ein mäßiger Gipszusatz vorteilhaft. (Allg. Brauer- u. Hopfen-Ztg. 76. 171—72. 24/2. 1936.) Weihenstephan, Staatl. brautechn. Versuchsanstalt.) MANZ.

**E. Singruen**, *Neueste Entwicklung des europäischen Braugewerbes*. Forschungsbericht. (Cereal Chem. 12. 645—51. Nov. 1935.) SCHINDLER.

**I. A. Preece**, *Oxydation und Reduktion beim Brauprozess*. Begriff u. Bedeutung des  $r_H$ -Kurven. (J. Inst. Brewing 42 (N. S. 33). 27—34. Jan. 1936.) SCHINDLER.

**A. Bossart**, *Der Abfüllweg als Infektionsherd*. Biol. Unters. ergaben, daß der Abfüllweg eine gefährliche Infektionsquelle für sonst bakterien- u. sarsinenfreies Bier ist. Wird Flaschenbier durch Stäbchenbakterien trübe, so liegt der Herd nicht im Lagertank, sondern frühestens im Verschneidebock, meist aber hinter dem Filter. Angaben über Behebung der Infektion. Tabellen. (Schweizer Brauerei-Rdsch. 47. 22—26. 20/2. 1936.) SCHINDLER.

**E. O. Rounsefell**, *Reinigen und Sterilisieren von Flaschen*. Bericht über büstenlose Flaschenreinigung unter Verwendung verschiedener Weich- u. Desinfektionsmittel. (J. Inst. Brewing 42. (N. S. 33.) 73—78. Febr. 1936.) SCHINDLER.

**F. Seiler**, *Der Weinsäuregehalt der 1935er Moste der Mosel, Saar und Ruwer und die Entwicklung der 1935er Weine*. Der Geh. an Weinsäure ist niedriger, an Äpfelsäure höher als bei dem vorigen Jahrgang, so daß mit starkem biol. Säureabbau zu rechnen ist. Tabellen über Säuregeh. der Moste im Original. (Wein u. Rebe 17. 215—18. Dez. 1935. Trier, Lebensmittel-Untersuchungsamt.) GROSFELD.

**J. Gerum**, *Die 1935er Traubenmoste Frankens*. Einzelheiten (Tabellen) im Original. (Wein u. Rebe 17. 219—23. Dez. 1935. Würzburg.) GROSFELD.

**O. Kramer**, *Die 1935er württembergischen Weine und ihre Behandlung*. Tabellen über Durchschnitts- u. Grenzwerte für Mostgewicht u. Säuregeh. sowie Verteilung der beiden. Prakt. Angaben zur besonderen kellermäßigen Behandlung des Jahrganges. (Wein u. Rebe 17. 207—14. Dez. 1935. Weinsberg.) GROSFELD.

**Jean Renaud**, *Morphologische Untersuchungen über die Hefen der Weißweine von Pouilly*. Charakterisierung von 8 Heferasen. Einzelheiten im Original. (Annales Fermentat. 1. 468—80. Jan. 1936.) GROSFELD.

**Mark M. Morris**, *Flüchtige Säuren von Wein*. Gefunden wurde, daß gesunde Weine Essigsäure u. Spuren von Propionsäure enthalten, kranke Weine Essigsäure neben Spuren von Ameisensäure. Milchsäure wurde nur wenig oder nicht gefunden. Ältere Weine scheinen Essigsäure u. Spuren von Propionsäure zu enthalten, nahezu alle jungen Weine Essigsäure. (Ind. Engng. Chem. 27. 1250—52. Nov. 1935. Livermore, Calif., Concannon Vineyards.) GROSFELD.

**Ch. Schätzlein und E. Sailer**, *Sorbit in reinen Traubenweinen*. Nach Verss. (Tabellen im Original) kommt Sorbit auch in Trauben allgemein vor, gefunden als Hexamethylsorbit 1,2—18,6 mg.-%. Besonders erhöhte Mengen wurden in Kunstweinen aus Rosinen, Korinthen u. Sultaninen (7,4—28,4 mg.-%) erhalten. 17 ältere Weine lieferten 5,1—28,9 mg.-% Dibenzalsorbit. Da bei Ggw. von Mannit verd. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> die Sorbitbenzalverb. leicht, die Mannitbenzalverb. sehr schwer verseift, ziehen Vff. entgegen der Einheitsvorschrift mit HCl-Verseifung wieder die mit H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> vor. Nach besonderen Verss. wurde bei der Gärung mit 2 Reinheferassen kein Sorbit gebildet. Das Vork. von Sorbit in reinen Traubenweinen ist so gering, daß dadurch dem Wert u. der Zuverlässigkeit des WERDERSCHEN Verf. kein Abbruch geschieht. (Z. Unters. Lebensmittel 70. 484—88. Dez. 1935. Neustadt a. d. H., Staatl. Lehr- u. Versuchsanst. f. Wein- u. Obstbau.) GROSFELD.

**H. Astruc und A. Castel**, *Kaffee-weine*. Unter „Kaffee-weinen“ versteht man dunkle, oft nahezu wie Rotwein gefärbte, gerbstoffarme Weine mit starkem Bukett u. über 10 Vol.-% A., die außerhalb der Mahlzeiten (beim Kaffee) getrunken werden. Die Höhe ihrer Produktion ist gering. Gewinnungsgebiete sind Gard u. l'Hérault.

Angaben über Herst. dieser Weine u. Analysenergebnisse von 6 Proben im Original. (Ann. Falsificat. Fraudes 28. 599—604. Dez. 1935. Station Oenologique du Gard.) Gd.

**C. H. Mc Charles** und **G. A. Pitman**, *Analysenmethode für Wein*. Andeutung eines Analysenganges für Probenahme, A., flüchtige u. gesamte Säuren, reduzierende Zucker, Metalle, SO<sub>2</sub> u. Gerbstoff. (Ind. Engng. Chem., Analyt. Edit. 8. 55—56. 15/1. 1936. Livermore, Calif., Cresta Blanca Wine Co.) GROSZFELD.

**Lorand Macher**, *Praktische Brennerei-Betriebskontrolle* (Mängel u. Störungen im Brennereibetrieb). Bratislava [Preßburg]: Wigand 1936. (509 S.) gr. 8°. Lw. M. 10.—

## XVI. Nahrungs-, Genuß- und Futtermittel.

**Rudolf Balks**, *Über den Jodgehalt von Lebensmitteln*. Bericht über Jodgeh. von Trinkwasser u. Milch aus allen Teilen der Provinz Westfalen (Tabellen). Der Jodgeh. der Wasser ist im Mittel von der Größenordnung wie in anderen Gegenden mit n. Jodstandard. Der mittlere Jodgeh. der Milch lag um 74% über dem für binnenländ. Viehwirtschaften n. Geh. von 30 γ/l. Bei Verss. über Jodaufnahme von landwirtschaftlichen Kulturpflanzen auf verschiedenen leichteren u. schwereren Bodenarten unter gleichen klimat. Bedingungen zeigten Kartoffeln, Weißkohl u. Möhren in ihrer Jodspeicherung keine Abhängigkeit vom Jodgeh. des Bodens. Die Jodaufnahme durch Spinat war auf allen Böden hoch u. ließ Zusammenhänge mit dem natürlichen Jodgeh. der Böden erkennen; durch Joddüngung wurde die Jodspeicherung erhöht. Nach Löslichkeitsverss. liegt im natürlichen u. jodgedüngten Spinat das Jod wahrscheinlich in der gleichen Bindung vor. Bei Möhren fand durch Joddüngung ebenfalls eine mäßige Erhöhung des Jodgeh. statt, abhängig von der Art des Bodens. In Gegenden Westfalens mit der größten Zahl der Schilddrüsenerkrankungen war der Jodgeh. der Böden u. der von der Bevölkerung aufgenommenen Nahrungsmittel durchweg wesentlich geringer als in den anderen Gegenden. (Z. Unters. Lebensmittel 71. 76—93. Jan. 1936. Münster i. W., Landwirtschaftl. Versuchsstat.) GROSZFELD.

**K. T. Holley**, **T. A. Pickett** und **W. L. Brown**, *Der Jodgehalt einiger Gemüse und des Wassers von Georgia als Variationsfaktor*. Trotz des im allgemeinen geringen Kropfvork. in diesem Staat zeigten Analysen von 109 Proben Kartoffeln einen sehr niedrigen Jodgeh. ohne deutliche Variation bei Proben von verschiedenen Bodentypen. Die geprüften Blattgemüse zeigten befriedigenden Jodgeh. Gezeigt wird an wenigstens 3 Gemüsearten, daß die Jodaufnahme bei Erhöhung der W.-Zufuhr Zunahmetendenz zeigt u. daß der W.-Faktor allein unter gleichen Wachstumsverhältnissen die großen Variationen in der Jodmenge erklären kann. Angenommen wird aber, daß die W.-Zufuhr nur einer der Faktoren ist, die von großem Einfluß auf den Jodgeh. der Ernte sind u. die jahreszeitlichen Schwankungen bewirken. (United States Dep. Agric. Off. exp. Stat. Georgia. Bull. 190. 9 Seiten. 1935.) GROSZFELD.

**P. Balavoine**, *Mit Mineralöl glänzend gemachter Reis*. Mit Mineralöl behandelter Reis ist an den Ölflecken im Einwickelpapier zu erkennen. Gewöhnlicher Reis gibt bei 24 Stdn. langer Berührung mit Ä. 0,4—0,5, mit Talk polierter etwa 0,2% Öl ab. Über 0,5% hinausgehende Mengen gelten als künstlicher Zusatz. Die Lichtbrechung des Öles von n. Reis bei 40° liegt zwischen 56—59. Die des Öles von behandeltem Reis wurde zu 64—69 gefunden. (Mitt. Lebensmittelunters. Hyg. 26. 203—04. 1935. Genève, Chimiste cantonal.) GROSZFELD.

**D. R. Koolhaas**, *Zusammensetzung von Klebreis*. Nach Unters. von 15 Proben *Ketan* (Tabelle im Original) bestand die Gesamtstärke (durch Hydrolyse mit 3% ig. HCl) fast völlig aus Reinstärke (nach von FELLEBERG-LEPIK). Der Unterschied (0—6,1, im Mittel 4%) muß der Ggw. von Dextrin (rotbraune Färbung des Reisch mit Jodlsg.) oder anderen Stärkeabbauprodu., aber nicht von Zucker, zugeschrieben werden. Schwarzer *Ketan* hat höheren Geh. an Eiweiß, Fett u. Asche als weißer u. ist daher als Nahrungsmittel vorzuziehen. Zwischen Geh. an Vitamin B<sub>1</sub> u. P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> wurde der Korrelationsfaktor 0,872 berechnet, wobei im Mittel 100 Vitamineinheiten 0,146% P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> entsprechen. (Z. Unters. Lebensmittel 71. 38—44. Jan. 1936. Buitenzorg, Java, Dep. van Econom. Zaken.) GROSZFELD.

**Ichiro Sakurada**, **Toshio Kitano** und **Keiroku Hutino**, *Zur Kolloidchemie der Reisstärke und der Reiskochung*. III. (I. vgl. C. 1934. I. 2988.) Als Hauptveränderung der Stärke während der Reiskochung nimmt Vf eine Umwandlung der β-Stärke in α-Stärke an u. verfolgt diese Umwandlung unter verschiedenen Bedingungen (wie

Temp., W.-Mengen, Rk.-Dauer) röntgenograph., kolloidchem. u. enzymat. (Sci. Pap. Inst. physic. chem. Res. 27. Nr. 573/75. Bull. Inst. physic. chem. Res. [Abstr.], Tokyo 14. 27. 1935. [Nach dtsch. Ausz. ref.])

GROSZFIELD.

**Hugo Kühn**, *Die baktechnischen Beziehungen zwischen Kleber und Milcheiweißstoffen*. Ident. mit C. 1936. I. 134. (Mehl u. Brot 1935. Nr. 48. 1—3. 6/12.) HAEVECK.

**I. A. Effront und P. Deslandres**, *Anwendung von Diastase in der Brotbereitung*. (Bull. Ass. Chimistes 53. 139—45. Febr. 1936.) HEVECKER.

**H. C. Moir**, *Einige Beobachtungen über die Geschmacksermittlung in Lebensmitteln*. Bericht über Erfahrungen bei der physiol. Geschmacksprüfung an Vers.-Personen. Beobachtung großer Verschiedenheiten. Einzelheiten im Original. (J. Soc. chem. Ind., Chem. & Ind. 55. 145—48. 21/2. 1936.)

GROSZFIELD.

**A. M. Maiden**, *Ein System zur Beurteilung des Geschmacks von Brot*. Vf. zerlegt den Broteschmack in 3 Faktoren: 1. Stärke des Aromas (smell); 2. Güte (desirability) des Aromas; 3. Güte des Geschmacks (taste) u. schildert die physiol. Feststellung der Faktoren an Vers.-Personen. So wie die Menge an einem Aromatisierungsmittel erhöht wird, steigt das Aroma proportional bis zu einem Sättigungspunkt. Ebenso steigt die Güte des Aromas bis zu einem bestimmten Punkt, um dann wieder abzunehmen (Fremdgeschmack). Die Lage dieses Punktes variiert je nach Vers.-Person. Umgekehrt gibt es eine Zusatzschwelle, unterhalb der keine Wrkg. gefunden wird. — Nach Vers. über Wrkg. von Acetylmethylcarbinol u. Diacetyl auf den Geschmack von Brot wurde in keinem Falle eine Verbesserung des Wohlgeschmacks durch Zusatz dieser Stoffe gefunden. Wurden die Stoffe in solchen Mengen zugefügt, daß sie den Geschmack beeinflussen, so verderben sie ihn. (J. Soc. chem. Ind., Chem. & Ind. 55. 143—45. 21/2. 1936. Manchester, Brit. Arady Co., Ltd.)

GROSZFIELD.

**Eduard Nehring und Friedrich Bothe**, *Über die Haltbarkeit künstlich angesäuertes Gemüsekonserven*. (Vgl. C. 1935. II. 3024.) Nach eingehenden prakt. Verss. wird durch Säurezusatz zu Gemüsekonserven aus bisher nicht völlig geklärten Gründen die Haltbarkeit gegen Bombageerger erhöht u. dadurch eine Scheinsterilität hervorgerufen. Der geschmacklich noch zulässige Säurezusatz von etwa 0,1% wirkt aber so schwach u. unberechenbar, daß sich Konserven mit u. ohne diesen Zusatz in der Haltbarkeit kaum unterscheiden. Gegenüber den Säurebildnern versagt nicht nur das Verf., sondern ist ihren Lebensbedingungen, offenbar durch Niederhaltung der Bombageerger, geradezu förderlich. Dabei ist in gut geleiteten Fabriken die Gefahr des Verderbens der Konserven durch Säuerung beträchtlich größer als durch Bombieren. (Z. Unters. Lebensmittel 71. 44—57. Jan. 1936. Braunschweig.)

GROSZFIELD.

**Fritz Fleischer**, *Undichtigkeiten bei Konservendosen und die Auswirkung zu Bombagen*. Ursachen der Undichtigkeit bei der Herst. der Konserven. Prakt. Angaben zur Dichtigkeitsprüfung. (Braunschweig. Konserven-Ztg. 1936. Nr. 7. 3—4. Nr. 8. 3—4. 19/2. Braunschweig.)

GROSZFIELD.

**T. Macara**, *Aufbewahrung der Schokoladen und Zuckerwaren*. Besprechung der verschiedenen Schäden, die Schokolade u. Zuckerwaren bei sorgloser Lagerung erleiden können. Angabe einiger prakt. Winke u. Vorsichtsmaßnahmen. (Bull. off. Office int. Cacao Chocolat 6. 47—56. Febr. 1936.)

GROSZFIELD.

**Bruno Roßmann**, *Herstellung, Untersuchung und Beurteilung von Weinbrandbohnen*. (Dtsch. Nahrungsmittel-Rdsch. 1935. 121—23. 15/8. Merseburg.)

GROSZFIELD.

**F. E. Nottbohm und F. Mayer**, *Ausblühen von Zementfußböden unter aufgestapelten Kakaobohnen*. Auf dem Zementfußboden eines Kakaolagers gebildete asbestartige Ausblüfung bestand im wesentlichen aus Ca-Acetat mit Spuren von Ca-Salz einer höheren Fettsäure, entstanden durch Einw. von Essigsäuredämpfen auf im Zement enthaltenen Kalk. Anzunehmen ist, daß die flüchtigen Fettsäuren in den Kakaobohnen aus A. durch Vergärung von zuckerhaltiger Pülpe gebildet worden sind. Wegen der Möglichkeit des Eindringens flüchtiger Fettsäuren in das Kakaofett kann aus ihrer Ggw. darin nicht ohne weiteres auf Verderbenheit geschlossen werden. (Z. Unters. Lebensmittel 70. 499—505. Dez. 1935. Hamburg, Hygien. Staatsinst.)

GROSZFIELD.

**I. Vladescu und N. Dimofte**, *Die türkischen Tabaksorten vom chemischen Standpunkte*. Untersucht wurden die Tabakke dritter Qualität: Bafra, Trabzond, Platane, Artvin, Sinob, Kirkklareki, Hendek, Düzce, Gönen u. Izmid, sowie die Tabake aus Smyrna, Erbaa (Tachova), Brussa, Samsun (Maaden) u. Edirne (Adrianopol). Bestimmt wurde Gesamt-N nach GUNNING-ATTENBERG, Eiweißstoffe nach MOHR, Nicotin nach BERTRAND-JAVILLIER (mit den Veränderungen von DEGRAZIA u. CHAPIN), Gesamt-Red.-Stoffe, l. Kohlenhydrate nach BERTRAND u. Aschegeh. durch

Calcinierung bei 700°. (Bul. Cultiv. Ferment. Tutunului 24. 246—68. 1935. Bucuresti-Baneasa, Inst. Exper. f. Tabakbau u. Fermentier. [Orig.: rumän.; Ausz.: franz.]) GUR.

**I. Mihailovici**, *Die Tabakfermentierung*. Allgemeine Grundlagen der Tabakfermentierung. (Bul. Cultiv. Ferment. Tutunului 24. 232—45. 1935. Bucuresti-Baneasa, Inst. Exper. f. Tabakbau u. Fermentier. [Orig.: rumän.]) GURIAN.

**W. Weber**, *Der Abbau des Nicotins bei der Fermentation des Tabaks*. Inniges Durchlüften von stark feuchtem Tabak oder von Tabaklauge führt zu einem weitgehenden Nicotinabbau (NA.), der nicht durch Verflüchtigung des Nicotins oder Oxydation durch O<sub>2</sub> ohne Katalysatoren zu erklären ist. Der NA. wird durch antisept. wirkende Stoffe gehemmt. Weiter kann NA. in Tabaklaugen durch auf dem Tabakblatt vorkommende Bakterien fast vollständig abgebaut werden. Der NA. ist bei einer bestimmten Konz. des Auszuges am höchsten, am schnellsten in den ersten Stufen. Ein teilweiser NA. gelingt in einer künstlichen Nährlsg. durch Impfen mit Bakterien. Die Bakterien erzeugen unter gewissen Bedingungen Oxygenase, Peroxydase u. Katalase. Ein dargestelltes Trockenpräparat enthielt die genannten Fermente stark angereichert. Die Ursache des NA. war bei den Verss. nicht Oxygenase, Peroxydase u. Katalase, doch geht mit dem NA. gleichzeitig eine O<sub>2</sub>-Aufnahme (Oxydationsvorgang) einher. Wahrscheinlich wird das Nicotin durch Fermentwrkg. innerhalb der lebenden Zelle abgebaut; Pyridin tritt dabei nicht auf. Bei der Fermentation entstehendes NH<sub>3</sub> stammt nicht aus dem Nicotin, sondern wahrscheinlich vom Abbau der Amide u. Aminosäuren. Methylamin war als Abbauprod. des Nicotins nachzuweisen. — Zur Darst. von besonders reiner *Kieselwolframsäure* für die Verss. wird eine Vorschrift gegeben. (Mitt. Lebensmittelunters. Hyg. 26. 214—49. 1935.) GROSZFELD.

**Constantin Pyriki**, *Über das Auftreten von Nicotin im Zigarettenrauch*. V. (IV vgl. C. 1935. I. 1464.) Beim Verrauchen von gleichmäßig gestopften Zigaretten nach P<sub>F</sub>YL mit konstantem Unterdruck bestehen keine wesentlichen Unterschiede in der Brenngeschwindigkeit der Zigaretten; ein schnelleres Abbrennen des letzten Teiles der Zigarette erfolgt nicht. Die Änderung des Unterdruckes verschiebt die Alkaloidverteilung; doch treten beim Nicotin des Gesamtrauchs durch schnellere oder langsamere Saugströmung bei gleicher Verrauchungsart nur einige % Unterschied auf, wesentliche Unterschiede bei verschiedenen Verrauchungsmethoden. Die Brennbarkeit eines Tabaks ist nicht allein für die Nicotinmenge im Hauptstrom verantwortlich. Je mehr die Zigarette verglimmt, desto weniger Nicotin gelangt in den Rauch. Auch bei den vorliegenden Verss. wurde eine deutliche Nicotinanreicherung im Stummel gefunden. Gewisse Rohtabake besitzen trotz sauren Rauchstromes die Fähigkeit, größere Mengen Alkaloid im Stummel als bei alkal. Hauptstrom liefernden anzureichern. Die Nicotinzersetzbarkeit in der Glutzone der alkal. Hauptstrom liefernden Tabako war wie bei früheren Verss. kleiner als die der sauren. Nach Verglimmungsverss. hat der W.-Geh. der Zigaretten nur geringen Einfluß auf den Gesamtnicotinübergang; auch die wechselnde Saugströmung wirkte bei kontinuierlichem Verrauchen nicht stark auf den Alkaloidgeh. des Gesamtrauches ein. (Z. Unters. Lebensmittel 70. 527—35. Dez. 1935. Dresden.) GROSZFELD.

**Adolf Wenusch**, *Über die Anreicherung des Nicotins im Stummel von Zigaretten aus Orienttabaken*. Bemerkungen zu PYRIKI (vgl. C. 1935. I. 1464). Mit PREISZ (vgl. C. 1935. II. 2595) versteht Vf. unter Anreicherung die Menge des im Stummel während des Rauchens zurückgehaltenen Nicotins in % des Nicotingeh. der verrauchten Tabakmenge. Im Stummel von Zigaretten mit saurem Hauptstromrauch wird prakt. kein Nicotin angereichert. (Z. Unters. Lebensmittel 70. 536—37. Dez. 1935. Wien.) GROSZFELD.

**Mary Andross**, *Milch in der Ernährung Erwachsener*. Schilderung der Vorteile der Milch in der Ernährung u. ihres Geh. an wertvollen Nährstoffen. (J. Soc. chem. Ind., Chem. & Ind. 55. 148—49. 21/2. 1936.) GROSZFELD.

**A. G. Smith und H. C. Bradley**, *Die Zweiphasentheorie der Milchgerinnung durch Lab*. Durch Zusatz von Ionen läßt sich die Enzymwrkg. des Labs beschleunigen oder verlangsamen. Der Labvorgang ließ sich auf folgende Weise in die beiden Phasen (Umwandlung des Caseinmol in 2 Mol Paracasein, dann dessen Ausscheidung als Gel) zerlegen: Zu einer Milchzubereitung wurde eine kleine Menge Lab gegeben u. von Zeit zu Zeit Proben entnommen. In diesen wurde mit Formaldehyd das Enzym inaktiviert, dann mit CaCl<sub>2</sub> das Paracasein für sich ausgefällt u. dessen Vol. nach Abschleudern gemessen. N-Best. in der überstehenden Fl. lieferte das übrig gebliebene Casein. Sobald das Paracasein ein Maximalvol. erreicht, wird die überstehende Fl. völlig klar u. casein-

frei (Ende der Enzymphase). Die Aggregationsphase endet mit der Ausfällung des Paracaseins. Die Enzymphase beansprucht weniger als 60% der Zeit bis zum Auftreten des Quargs. Durch Zusatz von  $\text{CaCl}_2$  zur Milch wird der Vorgang im ganzen beschleunigt. Dabei wurde aber gefunden, daß  $\text{CaCl}_2$  keine Wrkg. auf die enzymat. Labwrkg. hat, sondern deutlich die Zeit der Niederschlagsbildg. abkürzt. Erhöhung von  $[\text{H}^+]$  beschleunigt beide Phasen. (Science, New York. [N. S.] 82. 467. 15/11. 1935. Univ. of Wisconsin.)

GROSZFELD.

**D. R. Theophilus, H. C. Hansen, R. S. Snyder, R. E. Wood und R. L. Olmstead,** *Wirkung verschiedener Stufen bei der Herstellung von Casein nach der natürlichen Säuerungsmethode auf seine physikalischen und chemischen Eigenschaften.* Bericht über Unters. von 220 Proben Casein. Zur Gewinnung eines hochwertigen Prod. wird folgendes Verf. empfohlen: Anwendung von Magermilch mit 0,01% oder weniger Fettgeh. u. 0,18% oder weniger titrierbarer Säure. Zusatz von genügend Säurewecker, um den Säuregrad der Milch auf 0,30% zu bringen, Temp. der Milch nicht unter 70° F u. Säuregrad des Säureweckers zwischen 1,15—1,35%. Ansetzen bei 104° u. dabei belassen, bis 0,64% Säure gebildet sind. Dann koagulieren bei 120° unter stetigem Rühren. Ablaufenlassen der Molke u. Aufbrechen des Quargs in eigroße Stücke. Auswaschen des Quargs mit k. W. unter Verwendung von halb soviel W. wie Originalmilch. Im k. W. 15 Min. unter häufigem Umrühren stehen lassen. Abtropfenlassen des W. vom Quarg. Dauerndes Abpressen mit mindestens 500 lbs., 16 Stdn. Trocknen bei 120°, 8—10 Stdn. Die Trockenröhre soll genaue Temp.-Kontrolle gestatten u. genügend Luftumlauf haben. — Zur Erzielung eines fast weißen u. prakt. geruchlosen Prod. war gründliches Waschen der wichtigste Faktor, weiter Einhaltung von 0,64% Säure bei der Koagulation u. Fettgeh. der Milch unter 0,10%. Für die Löslichkeit war ebenfalls der Säuregrad bei der Koagulation u. die Ansatz- u. Kochtemp. wichtig. Erhöhung der Anfangssäure der Magermilch lieferte Casein mit höherer Viscosität, aber mit schlechterem Geruch u. erhöhtem Säuregrad. Geringere Ausbeuten durch Verluste an Quarg bei Ausfällung, Abtropfen u. Auswaschen, an Verunreinigungen beim Waschen u. Pressen, an W. beim Trocknen werden durch Erhalt von Casein von höherer Reinheit u. besserer Haltbarkeit ausgeglichen. Niedriger Aschengeh. hängt von Einhaltung des Säuregrades 0,64 bei der Koagulation u. der Kochtemp. von höchstens 120° F ab. Für den Fettgeh. des Caseins ist nur der Fettgeh. der Magermilch maßgebend. Der N-Geh., ein Maß für die Reinheit, hängt hauptsächlich von Zahl u. Gründlichkeit der Waschungen ab, auch vom Fettgeh. der Magermilch. N-Geh. unter 14% deutet auf zweifelhafte Qualität. Weitere Einzelheiten im Original. (United States Dep. Agric. Off. exp. Stat. Idaho. Bull. No. 212. 17 Seiten. 1935.)

**H. H. Sommer,** *Der Säuregrad von Milch und Milchprodukten.* Vorgänge, wie Milchgerinnung, Enzymwrkg., Bakterienwachstum, Indicatorfarbe u. Geschmack werden von  $\text{pH}$  beherrscht, dessen Messung, wenn einfacher, der Best. der titrierbaren Säure vorzuziehen wäre. Bei Titration auf Phenolphthalein wird bei  $\text{pH} = 8,3\text{—}8,4$ , also bis zur alkal. Rk. titriert. Bei Zusatz von W. titriert man infolge Ausfällung von  $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$  weniger Säure. Die Acidität der Milch von Einzelkühen liegt zwischen 0,10—0,26%, bei Herdenmilch zwischen 0,18—0,23%; sie ist bedingt durch Phosphate, Casein, Albumin, Citrate u.  $\text{CO}_2$ . Während der Lactation zeigen sich unregelmäßige Schwankungen. Der Säuregeh. des Colostrums ist hoch, der von Milch gegen Ende der Lactation oft erniedrigt. Durch Fütterung mit Silage oder selbst mit Mineralsäuren läßt sich der Säuregrad von Milch nicht erhöhen. Mastitis, auch in subklin. Form, senkt meist den Säuregrad, selten erhöht sie ihn. Von Bakterien werden vorwiegend Milchsäure u. Essigsäure erzeugt. Die genaue Best. des Säuregrades von Rahm, Kondensmilch u. Eiscremischung in Abhängigkeit von der ursprünglichen Milch mittels der üblichen amerikan. Titrationsvorschrift erfordert besondere Maßnahmen, wie im Original dargelegt. (United States Dep. Agric. Off. exp. Stat. Wisconsin. Res. Bull. 127. 23 Seiten. 1935. Madison, Univ. of Wisconsin.)

GROSZFELD.

**C. B. Lane und B. W. Hammer,** *Bakteriologie von Käse. I. Wirkung von Milchpasteurisierung auf die Proteinzersetzung in Cheddarkäse.* Nach Verss. mit Käsepreßsaft, dessen Gewinnung näher beschrieben wird, fand in allen Käsen ein stetiger Abbau der Proteine statt, erkennbar an der Zunahme in den verschiedenen N-Fractionen. Während der ersten Reifungsstufen bestand nur geringe Variation in den Mengen der verschiedenen Fractionen in Serum von Käse aus Rohmilch u. pasteurisierter Milch. Nach längerer Reifung war die Höhe der verschiedenen N-Fractionen im Serum von Rohmilchkäse deutlich größer als von Käse aus pasteurisierter Milch, was auf

schnelleren u. stärkeren Abbau der Proteine in Rohmilchkäse hinweist. Nach 2 Monaten Reifung fiel die Geschmacksprüfung (flavor scores) bei Rohmilchkäse regelmäßig besser aus als bei dem aus pasteurisierter Milch, der durch Mangel an gutem Geschmack u. zähe, klebrige Konsistenz gekennzeichnet war. Käse aus 90% pasteurisierter u. 10% roher Milch entsprach mehr Käse aus Rohmilch als aus pasteurisierter. Der Geschmack war derselbe wie aus Rohmilch allein. Die gute Käsequalität bei den Prüfungen war im Käseserum regelmäßig gekennzeichnet durch große Mengen an in Trichloressigsäure I., in A. unl. N-Fraktion u. durch relativ niedrige in Trichloressigsäure unl. Fraktion. (United States Dep. Agric. Off. exp. Stat. Iowa. Res. Bull. Nr. 183. 27 Seiten. 1935.) GROSZFELD.

**P. O. Veale**, *Beobachtungen über den Zusammenhang zwischen Wassergehalt und Qualität von neuseeländischer Käse*. Der W.-Geh. der fettfreien Käse substanz bildet eine zuverlässige Methode zur Kontrolle der Käsegüte. Ein Standardwert von 54,5% W. gilt für guten Sommerkäse, 55,5% für Frühlings- u. 56,0% für Herbstkäse. Oberhalb dieser Standardwerte besteht Neigung zu Geschmacksfehlern u. weicher, unterhalb zu überfester, harter u. kalkiger Konsistenz. (New Zealand J. Sci. Technol. 17. 568 bis 571. Dez. 1935. Hawera, Federation of Taranaki Cooperative Dairy Factories.) GD.

**J. van Beynum und J. W. Pette**, *Bakterielle Vorgänge in konserviertem Grünfütter und ihr Einfluß auf die Käsebereitung*. (Vgl. C. 1935. I. 3065.) Nach früheren Beobachtungen hatte Fütterung von Mineralsäuresilage mit  $pH = 3,7$  Käsefehler („loat-los“, „Kniiper“) veranlaßt, Silage mit  $pH$  unter 3,5 nicht, obwohl diese viel mehr Buttersäurebakterien enthielt. Zur Erklärung wurde zunächst gefunden, daß Buttersäurebakterien säureempfindlicher als Milchsäurebakterien sind. Nach Einsäuerungsverss. mit Gras wurde bei  $pH$  unter 4,2 keine Buttersäuregärung beobachtet. Vorhandene Sporen bleiben bei  $pH = 3,5$  noch am Leben, darunter sterben sie ab. Die Milchsäurebakterien wachsen in eingesäuertem Gras noch sehr gut bei  $pH = 3,5$ , darunter nicht mehr. Wenn nun in einem Silo mit  $pH$  unter 4 Buttersäuregärung, mit  $pH$  unter 3,5 Milchsäuregärung auftritt, kann dies nur an ungleichmäßiger Säureverteilung im Silo liegen. Von den beiden Arten gelatinenichtverflüssiger Buttersäurebakterien *Cl. tyrobutyricum* u. *Cl. saccharobutyricum* ist nur ersteres für die Käsebereitung gefährlich, letzteres auch in großer Zahl nicht. Die Gefährlichkeit von Silage mit  $pH$  über 3,5 erklärt sich nun dadurch, daß nur hierin reichliche u. schnelle Milchsäurebildung eintreten kann, die das *Cl. tyrobutyricum* zur Entw. benötigt. Beim holländ. Grubensilo (kuilhoop) unterscheidet man eine Art ohne Milchsäuregärung, bei der die Milchsäurebakterien durch die hohe Temp. abgetötet werden, u. eine Art mit Milchsäuregärung, die aus diesem Grunde für die Käseherst. gefährlich ist. — Für die *Unters. von Silagen* ist auf Milchsäure, Buttersäure,  $pH$ , Milchsäurebakterien, Buttersäurebakterien u. vor allem *Cl. tyrobutyricum* zu prüfen. Gleichzeitige Ggw. von letzterem u. Buttersäure macht eine Silage bedenklich. Die Buttersäuregärung kann im Silo um so erfolgreicher unterdrückt werden, je gleichmäßiger die Silage von Anfang an ist, was sich durch höheren W.-Geh. erreichen läßt. Durch Ensilierung mit W. im Überschuß in gut geschlossenen, nicht drainierten Silos ist wahrscheinlich auch ohne Verwendung von Mineralsäuren Gewinnung zuverlässiger Silage möglich. (Verenig. Exploitatie Proofzuivelboerderij Hoorn 1934. 1—63. 1935.) GROSZFELD.

**E. Rehm**, *Die Einsäuerung eiweißreichen Grünfütters unter besonderer Berücksichtigung der Kaltvergärung mit luftdichtem Deckelverschluß und die Bewertung des Gärfütters durch den Tierversuch*. Bei einem Vers. mit Luzerne war bei Ansäuerung mit *Penthesta* Verschimmelung der oberen Schicht infolge trockener Witterung entstanden. Durch Atmung eintretende Nährstoffverluste bei Luzerne, ermittelt durch Best. des Nährstoffgeh. nach dem Schnitt u. einige Stdn. später, lagen innerhalb der Fehlergrenzen. Im Vergleich der Nährstoffe aus 3 Gärbehältern waren bei *Penthesta*-gärfutter gegenüber Kaltvergärung mit luftdichtem Deckelverschluß höhere Werte an Rohfaser, Asche u. Reinprotein, niedrigere an N-freien Extraktstoffen, zu verzeichnen. Nach Fütterungsverss. an Hammeln war die Verdaulichkeit an Rohfaser, Fett, Rohprotein u. organ. M. beim luftdichten Deckelverschluß etwas höher, während Reinprotein u. N-freie Extraktstoffe bei der Ansäuerung mit *Penthesta* ein wenig besser verdaut wurden. Nach Verss. an Milchkühen wurde mit *Penthesta*-gärfutter ein durch geringere Nährstoffaufnahme begründeter Milchabfall von 7,2, ein Fettrückgang von 9,5% gefunden. (Landwirtsch. Jb. 82. 215—52. 1935. Tschernitz, Preuß. Vers.- u. Forschungsanstalt f. Tierzucht.) GROSZFELD.

**J. C. de Ruyter de Wildt**, *Ein Einsäuerungsversuch mit Zuckerrübenköpfen und -blättern nebst einem Fütterungsversuch damit an Milchkühen im Vergleich mit Grassilage in einer Erdgrube nach holländischer Art bereitet*. Saubere Gewinnung oder nachträgliche Reinigung des Rübenkrautes von Sand u. Erde verringert die Nährstoffverluste bei der Einsäuerung u. erhöht die Diätet. Eigg. des Futters. Mäßiger Schmutzgehalt bei nicht zu langer Aufbewahrung des Sauerfutters beeinflusst die Verdaulichkeit nicht wesentlich. Die Diätet. Verschlechterung des Futters durch Sand u. Schmutz kann von Abnahme der Fresslust u. Durchfall begleitet sein. Einsäuerung von Rübenkraut in einer Erdgrube lieferte Silage von guter Beschaffenheit mit Essigsäure 0,23, Buttersäure 0,96,  $\text{NH}_3$  0,088% (18% des Gesamt-N). Durch den ziemlich weit fortgeschrittenen Abbau der Proteinstoffe gingen vom Rohprotein 34,5, vom Reineiweiß 30,2, von den Amidin 59,6% verloren, von den organ. Stoffen 35,5, von den N-freien Extraktstoffen 42,8%. Rückgang der Saccharose 98,5, des Invertzuckers 93,0%, Zunahme des Rohfettes 19,6% (Bldg. von ätherlöslichen Stoffen, Milchsäure?). Verlust an Stärkewert 39,1%. Der Mineralstoffgehalt der Trockensubstanz betrug 37,8%. Bei Fütterung an Milchvieh wurde das Sauerfutter gerne genommen. 24 kg Rübenkrautsilage entsprachen etwa 15 kg Grassauerfutter; beide in Erdgruben nach holländ. Art bereitet. Die Kennzahlen des Butterfettes (RMZ., PZ., JZ.) wurden nur unwesentlich beeinflusst. (Vereenig. Exploitatie Proefzuivelboerderij Hoorn 1934. 191—244. 1935.) GROSZFELD.

**A. W. Ling und W. R. Peel**, *Grassilage und Silos*. Angaben über Zus. der gewöhnlichen u. A. I. V.-Silage. Form u. Abmessungen von Silos (Zeichnungen u. Lichtbilder). (J. Soc. chem. Ind., Chem. & Ind. 55. 45—52. 17/2. 1936.) GROSZFELD.

**Walter Steiner**, *Untersuchungen über die Konservierung von Grünfutter nach dem Verfahren von A. I. Virtanen*. Die Konservierung von Grünfutter nach dem A. I. V.-Verf., die in einfachen Erdgruben vorgenommen werden kann, vom Wetter unabhängig ist u. sich besonders für Gras im Frühjahr u. Herbst eignet, erwies sich der Silierung ohne Mineralsäurezusatz bedeutend überlegen. Die Nährstoffverluste durch Abfluß von Preßsaft betragen nur 1,70—2,26% Stärkeverlust. Von der Gesamtrohasche gingen dadurch 34,50—30,70% verloren, hauptsächlich K, Na, Ca, Mg u.  $\text{H}_3\text{PO}_4$ . Die gesamte u. die Erdalkalikalieszenz blieben bas., die der Alkalien wurde stark nach der sauren Seite hin verschoben. Abbau der Eiweißstoffe wurde weitgehend vermieden. Neben relativ wenig Essigsäure enthielt die A. I. V.-Silage viel Milch- u. keine Buttersäure. Der Verdauungskoeff. blieb ungefähr gleich. Die Verluste an Nährstoffen betragen für Trockensubstanz 14,31—16,28, organ. Substanz 13,13—14,52, verdauliches Rohprotein 10,87—24,90, verdauliches Reinprotein 22,29—26,34, Stärkewert 14,98 bis 22,74%, wesentlich weniger als im Vergleichssilo. Die Silage wurde von Hammeln u. Milchkühen gerne u. ohne Schaden für die Gesundheit der Tiere gefressen. (Landwirtsch. Versuchsstat. 124. 1—86. 1935. Zürich, Techn. Hochschule.) GROSZFELD.

**Artturi I. Virtanen**, *Wirkung von A. I. V.-Silage auf das Wachstum junger Kaninchen*. Nach Fütterungsvers. erwies sich die Silage als ausgezeichnetes Futter, auch für Kaninchen, wahrscheinlich infolge ihres hohen Vitamingeh. Eine schädliche Wrkg. auf Gesundheit u. Entw. der Tiere wurde nicht gefunden. (Contr. Lab. Valio 1935. Nr. 2. 5 Seiten. Sep.) GROSZFELD.

**F. Lücke und W. Geidel**, *Bestimmung des flüchtigen basischen Stickstoffes in Fischen als Maßstab für ihren Frischzustand*. 5—10 g Fischfleisch werden mit Fleisch-wolfe zerkleinert u. mit 300 ccm W. + 1—2 g MgO unter Zusatz einiger Tropfen Octylalkohol zur Vermeidung des Schäumens dest. Dauer der Dest. 35 Min., davon 10 Min. zum Anheizen. Die flüchtigen Basen werden in 0,1-n.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  aufgefangen u. durch Rücktitration mit 0,1-n. NaOH bestimmt sowie auf N für 100 g Fisch berechnet. Bei allen untersuchten Fischen (Hering, Kabeljau, Schellfisch, Rotbarsch, Seelachs, Lengfisch, Rotzunge u. Weserbutt) wurden als Anfangswert etwa 20 mg flüchtiger bas. N gefunden, der bei der Lagerung anfangs langsam, dann ziemlich schnell ansteigt. Bis zu 30 mg-% sind die Fische noch völlig einwandfrei. Bei mehr als 30 mg ist ihre Haltbarkeit beschränkt u. ein Versand nicht ratsam, bei 50 mg sind alle Fische verdorben. Die Verdorbenheitsgrenze liegt bei etwa 40 mg. Auch für die Beurteilung von zubereiteten Fischen scheint die Methode brauchbar zu sein. (Z. Unters. Lebensmittel 70. 441—58. Dez. 1935. Wesermünde, Institut f. Seefischerei.) GROSZFELD.

**W. Geidel**, *Die Bestimmung des flüchtigen basischen Stickstoffes in Fischmehlen*. (Vgl. vorst. Ref.) Nach Vers. ist die Best. des flüchtigen bas. N für die Qualitäts-



beurteilung von Fischmehl ungeeignet. Ebenso versagten Best. des Guanins, Fällung mit  $ZnCl_2$ , A., Trichloressigsäure, Pikrinsäure u. Phosphorwolframsäure (Tabelle der Ergebnisse im Original). (Z. Fleisch- u. Milchhyg. 46. 215—17. 1/3. 1936. Wesermünde, Inst. f. Seefischerei.) GROSZFELD.

**Th. von Fellenberg**, *Zum Nachweis von Formaldehyd in Fischkonserven*. Eine bei Matjesheringen nach dem Verf. von JORISSEN auftretende Störung (rotbrauner Ring) wurde wie folgt überwunden: Von 10 g Material + 20 ccm W. + 1 ccm  $H_2SO_4$  (1 + 4) werden 10 ccm abdest. 2 ccm Destillat wurden im Reagensglas mit 1 Tropfen 1%ig. Phenollsg. versetzt u. mit 1 ccm konz.  $H_2SO_4$  unterschichtet. Carminrote von trübem weißen Ring überlagerte Schicht beweist Formaldehyd (Rk. von JORISSEN). Bei Auftreten einer bräunlichen Zone werden 1 ccm Destillat + 1 Tropfen Phenollsg. + 1 ccm  $H_2SO_4$  (1 + 1) aufgekocht u. 1 Min. eben im Sieden gehalten. Bei größeren Formaldehydmengen tritt schon in der Hitze, noch deutlicher beim Abkühlen eine weiße Trübung auf. Wird die abgekühlte Fl. mit 1 ccm konz.  $H_2SO_4$  unterschichtet, so tritt nun bei Ggw. von Formaldehyd oder Hexamethylentetramin die violette, von einem weißen Ring überlagerte Schicht rein hervor. (Mitt. Lebensmittelunters. Hyg. 26. 212—14. 1935. Bern, Eidgen. Gesundheitsamt.) GROSZFELD.

**Nulomoline Co.**, New York, *Zuckerwaren*. Man verwendet zwecks Verhinderung des Dunkelwerdens der Ware neben proteinhaltigen Stoffen u. den in der Zuckerbäckerei gebräuchlichen Zutaten eine bei unter  $45^\circ$ , zweckmäßig bei  $40^\circ$ , mittels Säure invertierte u. nach Kühlung neutralisierte Zuckerlsg. (D. R. P. 618 324 Kl. 53 f vom 2/6. 1931, ausg. 6/9. 1935.) BIEBERSTEIN.

**Alfred Denis**, Montreal, Quebec, Canada, *Kakaopräparat*. Man stellt eine Mischung von Kakao, Trockenhefe, Milchpulver, Arrowroot,  $MgCl_2$ , Zucker u. Leinsamen her. (Can. P. 349 854 vom 22/3. 1934, ausg. 30/4. 1935.) BIEBERSTEIN.

**International Patents Development Co.**, Wilmington, Del., ubert. von: **David E. Linn**, La Grange, Ill., V. St. A., *Schokoladensirup*. Man erhitzt Stärke, eine geringe Menge Agar-Agar, *Pektin*, Irisch Moos, Tragant o. dgl. u. W. auf ca.  $205^\circ F$  unter Rühren ca. 10 Min. u. fügt dann Schokolade u. Zucker zu. (A. P. 2 014 623 vom 6/8. 1934, ausg. 17/9. 1935.) BIEBERSTEIN.

**Nicolaas Cornelis Stam**, Bussum, *Herstellung von Futtermitteln aus dem Saft von Kartoffeln*. Die Schalen von gereinigten Kartoffeln werden mit etwa 2—5 mm tiefen Löchern oder Einschnitten versehen u. in mit Zu- u. Abfluvorr. versehene Fässer mit kon. Boden gefüllt. Die Kartoffeln werden dann mit W. von  $35$ — $40^\circ$ , welches 0,05—0,2%  $SO_2$  u. 0,1% NaCl enthält, etwa 12 Stdn. u. mehr extrahiert, wobei die Fl. zweimal je Stde. umgepumpt wird. Durch Eindampfen des Extraktes auf 20 bis  $22^\circ$  Bé erhält man eine sirupartige M., die mit geeigneten Futterstoffen vermischt u. getrocknet wird. Die ausgewaschenen Kartoffeln werden auf bekannte Weise zu Kartoffelmehl verarbeitet. Nach dem Verf. gelingt es, die im Kartoffelsaft gel. Stoffe in ein hochwertiges Futtermittel zu überführen. (Holl. P. 36 575 vom 8/4. 1933, ausg. 15/10. 1935.) KARST.

**Hugh E. Allen** und **Albert G. Mc Caleb**, Evanston, Ill., V. St. A., *Proteinhaltiges Färbemittel für Futtermittel*. Aus tier. Blut, insbesondere Ochsenblut, hergestelltes wss. Hämoglobin wird mit Mononatriumglutamat unter heftigem Rühren innig vermischt u. das Gemisch auf Temp. von  $65$ — $93^\circ$  erhitzt. Die M. wird dann durch Verspritzen in h. Luft von  $65$ — $93^\circ$  entwässert. Dem Gemisch können vor der Trocknung noch NaCl,  $KNO_3$ ,  $NaNO_3$  oder  $NaNO_2$  in Mengen von 1—3%, 1—10% bzw. 1—5% zugesetzt werden. Auf 100 Teile wss. Hämoglobin gelangen 1—5 Teile Mononatriumglutamat zur Anwendung. Das gut haltbare Pulver besitzt große Färbekraft u. dient zum Färben u. Konservieren von Fleisch u. dgl. (A. P. 2 021 621 vom 1/4. 1935, ausg. 19/11. 1935.) KARST.

**Heinrich Künnecke**, Hannover, *Blutfuttermischung*. Futtermittel, bestehend aus Blutmehl, gek. durch einen Zusatz von 5—10% Glycerin. Das Glycerin umhüllt die Blutfuttermitteln in hauchdünner Schicht u. verhindert infolge seiner hygroskop. Eig. den Zutritt von Feuchtigkeit zu den Blutfuttermitteln u. damit deren Zusammenbacken u. Verklumpen. Bei der Vermischung ist eine Anwendung von Wärme nicht erforderlich. Das Glycerin wirkt außerdem desinfizierend u. konservierend. (D. R. P. 624 737 Kl. 53 g vom 9/1. 1931, ausg. 27/1. 1936.) KARST.

## XVII. Fette. Seifen. Wasch- u. Reinigungsmittel. Wachse. Bohnermassen usw.

**A. Ginsberg und N. Juraschewski**, *Über Hydrierungskatalyse*. III. Die Wasserstoffzahl — eine Konstante für fette Öle. (II. vgl. C. 1936. I. 1792). Aus einem Vergleich der Wasserstoff- u. Jodzahl von 30 pflanzlichen u. tier. Ölen, Wachsen u. dgl. ergab sich, daß die erstere etwa 60—80% der letzteren ausmachen, so daß der hauptsächlich in der Margarineindustrie angewandte Koeffizient 0,88 nicht für jedes Öl Geltung besitzt. (Chem. J. Ser. A. J. allg. Chem. [russ.: Chimitscheski Shurnal. Sser. A. obschtschei Chimii] 5 (67). 1168—70. 1935. Akad. d. Wiss.) BERSIN.

**A. Ginsberg und J. Jewdokimowa**, *Über Hydrierungskatalyse*. IV. Die Wasserstoffzahl — eine Konstante für ätherische Öle. (III. vgl. vorst. Ref.) Feststellung der Wasserstoffzahl für 34 Proben typ. äther. Öle guter Qualität u. bekannter Herkunft. (Chem. J. Ser. A. J. allg. Chem. [russ.: Chimitscheski Shurnal. Sser. A. Shurnal obschtschei Chimii] 5 (67). 1252—54. 1935.) BERSIN.

**Hund Y. Chang und S. H. Wang**, *Zur Hydrierung von Teesamenöl*. Mit einem aus 75% Ni + 25% Cu (aus den Nitraten auf Fullererde niedergeschlagen u. bei 350 bis 360° reduziert) bestehenden Katalysator ließ sich Teesamenöl (JZ. 97,5) am besten zwischen 180—190° härten. (J. chem. Engng. China 1. 136—37.) SCHÖNFELD.

**G. J. Tropp**, *Fette Öle aus Althaea und Malva*. Vff. bestimmen die physikal.-chem. Konstanten verschiedener durch Pressen u. Extraktion mit A. erhaltenen Proben von fetten Ölen aus Samen von *Althaea officinalis* u. *Malva arborea*. Die Resultate der verschiedenen Proben sind sehr schwankend, was durch verschiedene Bedingungen der Gewinnung (h. u. k. Pressen, Extraktion) u. Art der Lagerung erklärt wird; durch Aufarbeiten je einer Probe der Öle wird die Zus. der Säuren wie folgt gefunden: *Althaea officinalis*-Oleinsäure 30,8%,  $\alpha$ -Linolsäure 52,9%,  $\alpha$ -Linolensäure 1,85%,  $\beta$ -Linolensäure 0,65%, gesätt. Säuren (F. 58°) 9,7%, Unverseifbares 0,94%; *Malva arborea*: Oleinsäure 39,18%,  $\alpha$ -Linolsäure 49,97%,  $\beta$ -Linolensäure 0,83%, gesätt. Säuren (F. 56°) 8%, Unverseifbares 0,50%. Das Öl aus *Althaea* kann wegen dem hohen Geh. an  $\alpha$ -Linolensäure u. der dadurch bedingten Eig. des Trocknens in der Lackfarbenindustrie Verwendung finden, außerdem kann das Öl in der Medizin zur Herst. von Linimentum benutzt werden. Das Öl von *Malva* ist ähnlich dem von *Althaea*, ist aber nicht so schnell trocknend. (Pharmaz. J. [ukrain.: Farmazewitschnij Shurnal] 8. 134—38. 1935. Charkow, Inst. f. experimentelle Pharmazie.) v. FÜNER.

**G. Knigge**, *Was ist alkalifreie Seife?* Nach Ansicht des Vf. ist keine Seife, die Na, K oder NH<sub>4</sub> enthält, als alkalifrei zu bezeichnen, unbeschadet, ob sie sauer oder alkal. reagiert. (Seifensieder-Ztg. 63. 116—18. 12/2. 1936. Dresden.) NEU.

**K. L. Weber**, *Über brasilianische Seifen*. Bericht über in Brasilien hergestellte Seifenprodd., deren Rohmaterialien u. die dort übliche Waschtechnik. (Seifensieder-Ztg. 63. 14—15. 8/1. 1936.) NEU.

**Edmund Walter**, *Gefahren der Seifenstreckung durch Stärkeprodukte*. Vf. macht darauf aufmerksam, daß Seifen, die mit Stärke bzw. aufgeschlossener Stärke gefüllt sind, beim Waschen bunter Wäsche eine Red.-Wrkg. auf den Farbstoff (Indigo, Indanthrenfarbstoffe) ausüben, wobei dieser von der Faser abgezogen u. sich auf den benachbarten Stoff abdrückt. Dieser Vorgang wird durch Alkali u. längeres Kochen unter vermindertem Luftzutritt gefördert. Vf. hält daher die Streckung von Seifen mit Stärkeprodd. für bedenklich. Die Verfärbungen der Wäsche werden dagegen vermieden, wenn außer mit Stärke verschnittener Seife auch selbsttätige Waschmittel mit verwendet werden. Dabei wirkt der Sauerstoff der reduzierenden Wrkg. der Stärke entgegen. (Seifensieder-Ztg. 63. 56—57. 22/1. 1936. Berlin.) NEU.

**Heinz Zilske**, *Die Streckung der Schmierseife*. Ansätze für transparente Schmierseife unter Verwendung von Tran, für Elain-, Alabaster- u. Silberseife, ferner Angaben über die Streckung dieser Seifen mit Wasserglas u. Kartoffelmehl. (Seifensieder-Ztg. 63. 136—39. 19/2. 1936. Holland.) NEU.

—, *Glycerinseifen*. Beschreibung der Herst. von Glycerinseifen nach zwei verschiedenen Verff. Es werden Fehler bei der Herst., Ansätze mit u. ohne A., Verff. zum Färben u. Parfümieren mitgeteilt. (Seifensieder-Ztg. 63. 57—59. 22/1. 1936.) NEU.

—, *Bemerkungen zur Glyceringewinnung*. Vf. berichtet über russ. Arbeiten über Fettspaltung u. Zerlegung des PETROW-Spalters in niedrig- u. hochmolekulare Sulfonsäuren (I). Nur die hochmolekularen I besitzen spaltende Eigg. Ferner wird Neutrali-

sation u. Aufarbeitung des Glycerinwassers u. Best. des Spaltungsgrades beschrieben. (Seifensieder-Ztg. 63. 36—37. 15/1. 1936.) NEU.

**J. Altenburg**, *Raffination und Destillation von Glycerin*. I. u. II. Ausführlicher Bericht über Arbeitsweisen zur Raffination u. Dest. von Rohglycerin zur Verarbeitung auf reines Glycerin unter Berücksichtigung der neuesten Verff. (Chemiker-Ztg. 60. 113—15. 135—37. 12/2. 1936. Charlottenburg.) NEU.

**Ch. Ljutenberg**, *Über die Gewinnung von reiner Elaidinsäure*. (Oel- u. Fett-Ind. [russ.: Massloboino-shirowoje Djelo] 11. 374—76. 1935. — C. 1935. II. 3722.) SCHÖNF.

**Yosiyuki Toyama und Tomotarô Tutiya**, *Die Jodzahlen von Linolensäure, Linolsäure und Stearolsäure nach Wijs und nach Rosenmund-Kuhnemann*. (Vgl. J. Soc. chem. Ind., Japan [Suppl.] 28 [1925]. 972.) *Linolensäure* ergab nach WIJS bei einem Reagensüberschuß von 32% die JZ. 269—270,3 (½ Stde., 4 Stdn. Einw.) u. von 271—272,8 bei 74% Überschuß. Nach ROSENMUND-KUHNEMANN wurden bei 32% Reagensüberschuß die JZZ. 261—262,7 (10 Min., 30 Min.) u. 262,6—264,6 bei 74% Überschuß erhalten, *Linolsäure* hatte die WIJS-JZZ. 179—181 bei einem Reagensüberschuß von 28—71% u. die JZZ. nach ROSENMUND-KUHNEMANN 174,1—176,7. *Stearolsäure* hat nach WIJS bei 64,75—85,59% Reagensüberschuß die JZZ. 88,6—90,4; es wird also nur 1 Mol. Hg. addiert. Nach ROSENMUND-KUHNEMANN wurden für *Stearolsäure* die JZZ. 102,5—115,3 erhalten. (J. Soc. chem. Ind., Japan [Suppl.] 38. 32 B—35 B. 1935. Tokio. [Nach engl. Ausz. ref.]) SCHÖNFELD.

—, *Synthetische Fettsäuren aus Mineralölen*. Bericht über Verff. zur techn. Oxidation von Mineralölen in Rußland, Isolierung der Fettsäuren, geeignete Werkstoffe u. Verwendung der synthet. Fettsäuren zu Seifen, Firnis, Lacken, plast. MM. usw. (Chemiker-Ztg. 60. 115—17. 5/2. 1936.) NEU.

**Wolfgang Leithe**, *Refraktometrische Fettbestimmungen in Ölsaaten mit Bromnaphthalin*. 2 g der zerkleinerten Probe werden mit der doppelten Menge Seesand 2 Min. sorgfältig vermahlen u. dann 2 Min. mit genau 3 ccm  $\alpha$ -Bromnaphthalin verrieben. Nach Absaugen werden einige Tropfen des Filtrats im Refraktometer gemessen. Die Berechnung des Ergebnisses wird im Original gezeigt (Tabelle u. Formeln). Die Vorteile des Verf. bestehen in sehr erheblicher Ersparnis an Zeit, Raum u. Material, ohne wesentliche Verringerung der Genauigkeit. (Z. Unters. Lebensmittel 71. 33—38. Jan. 1936. Wien, II. Chem. Lab. d. Univ.) GROSZELD.

**G. Knigge**, *Zur volumetrischen Bestimmung der Fettsäure in Seifen*. Nach Ansicht des Vf. ist die Best. der Fettsäuren in Seifen nach der WIZÖFF-Methode für die Betriebskontrolle zeitraubend. Vf. hat daher die Wachskekuchenmethode modifiziert, die weniger Zeit in Anspruch nimmt. Die erhaltenen Werte im Vergleich mit den nach der WIZÖFF-Methode erhaltenen liegen innerhalb der Fehlergrenze. Bei mit Kartoffelstärke u. dergl. gestreckten Seifen ist die Kuchenmethode jedoch nicht anwendbar. (Dtsch. Parfüm-Ztg. 22. 46—47. 10/2. 1936. Dresden.) NEU.

**Nikolaj Spasskij**, *Über die Methoden zur Bestimmung des Talgtiters*. Bei der Best. des Talgtiters nach DALICAN ergeben sich infolge Unterkühlung der Fettsäuren zu niedrige Werte; bei der abgeänderten Methode nach DALICAN werden schwankende Werte erhalten, verursacht durch an den Wänden des Rohres u. am Thermometer angesetzte erstarrte Fettsäuren. Die Methode nach SPASSKIJ trifft folgende Änderung: Etwa 2—3° über dem E. der Fettsäuren gibt man etwas erstarrte Fettsäure zu, die durch Umrühren in kleine Krystalle zerlegt wird u. bei weiterer Abkühlung als Keim für die Krystallisation dient. Diese Methode gibt genaue Werte. (Seifensieder-Ztg. 63. 3. 2/1. 1936. Moskau.) NEU.

**George M. Bierly**, Columbus, O., V. St. A., *Herstellung von Wäschestärke* unter Zusatz von höhermolekularen Fettalkoholschwefelsäureestern. Beispielsweise werden 97 (Teile) gewöhnliche trockene Reisstärke mit 1 Olein- oder Stearinalkoholschwefelsäureester u. 2 Glucose unter Zusatz von Farb- u. Riechstoffen gemischt. (A. P. 2 014 794 vom 11/6. 1934, ausg. 17/9. 1935.) M. F. MÜLLER.

**N. V. Vereenigde Fabrieken van Stearine, Kaarsen en Chemische Producten**, Gouda, Holland, *Waschen von Textilgut*. Hierfür wird ein wss. Seifenbad verwendet, das aus alkal. reagierenden Stoffen sowie einem Präparat bereitet worden ist, das aus unvollständig verseiften Fettsäuren u. Alkoholen, Aldehyden, Ketonen oder Phenolen oder Mischungen der letzteren besteht u. mindestens 60% Fettsäure enthält. (Holl. P. 36 699 vom 15/10. 1932, ausg. 15/10. 1935.) R. HERBST.

**Stanislaw Grosberg**, Lodz, Polen, *Derivate höherer Alkohole*. Man nimmt 100 kg Oleinalkohol u. 100 kg Tetrachloräthan u. behandelt das Gemisch bei 0° mit ClSO<sub>3</sub>H. Das erhaltene Prod. bildet nach dem Auswaschen u. Neutralisieren eine Seife, welche gegen Ca-Salze u. Sulfate vollkommen widerstandsfähig ist. (Poln. P. 20 737 vom 28/10. 1933, ausg. 27/12. 1934.) KAUTZ.

## XVIII. Faser- u. Spinnstoffe. Holz. Papier. Cellulose. Kunstseide. Linoleum usw.

**Gabriel Simonin**, *Das Albanit oder weiße Ebonit und seine Anwendungen auf dem Textilgebiet*. Das Albanit stellt ein dem Hartgummi in chem. Eigg. u. Verwendungsmöglichkeiten entsprechendes Prod. von weißer Farbe dar. (Herst.: SOC. P. LACOLONGE.) In der Textilindustrie verwendet man Albanit zum säure- u. laugenfesten Auskleiden von Bleich- u. Färbearken usw. (Rev. gén. Matières colorantes Teinture, Impress. Blanchiment Apprêts 40. 40—43. Jan. 1936.) FRIEDEMANN.

—, *Natriumphosphate und ihre Anwendung in der Textilindustrie*. Allgemeines über die Verwendung von Mono-, Di- u. Trinatriumphosphat u. Natriumpyrophosphat in der Textilindustrie. Ausführliche Besprechung der Eigg. u. Anwendungsmöglichkeiten von Na-Metaphosphat. (Dtsch. Färber-Ztg. 72. 3—6. 5/1. 1936.) FRIEDEMANN.

**Fritz Ohl**, *Wasserlösliche Harze als Schlichtemittel*. Verss. mit Glykolborborat u. mit Na-Borophosphat sind beschrieben. Bei Viscose- u. bei Acetateide gaben die Prodd. guten Fadenschluß, stäubten nicht, Veränderungen beim Lagern waren nicht festzustellen, die Entschlichtung ist einfach. (Kunstseide 18. 102—04. März 1936.) SÜ.

**Asu Vendor**, *Rohmercerisation oder Abkochmercerisage*. Größere Vorteile bietet die Rohmercerisierung, die keinerlei Schwierigkeiten bietet. Betrachtungen über Netzmittel. (Mschr. Text.-Ind. 51. 47—49. Febr. 1936.) SÜVERN.

**F. Hall**, *Anwendungsweisen von Phosphaten in der Wolle- und Kammgarindustrie*. Besprechung der Wirkungsweise von Calgon L u. T, deren Hauptbestandteil das Na-Hexametaphosphat, Na<sub>6</sub>(Na<sub>4</sub>P<sub>6</sub>O<sub>18</sub>) ist. (Dyer, Text. Printer, Bleacher, Finisher 75. 125. 167—68. 14/2. 1936.) SÜVERN.

**Bundesmann**, *Über die Luftdurchlässigkeit und Wasserdampfdurchlässigkeit imprägnierter Gewebe*. Die Luftdurchlässigkeit eines imprägnierten Stoffes unmittelbar nach dem Beregnen bleibt weit höher erhalten als beim gleichen nicht imprägnierten Stoff unter gleichen Bedingungen. Verss. über die Wasserdampfdurchlässigkeit imprägnierter Stoffe werden mitgeteilt, die Wasserdampfdurchlässigkeit scheint in keiner Beziehung zu der Luftdurchlässigkeit zu stehen. (Z. ges. Textilind. 39. 128—30. 26/2. 1936. Augsburg.) SÜVERN.

—, *Neue Textilhilfsmittel*. Prästapol der CHEMISCHEN FABRIK STOCKHAUSEN U. CIE., Krefeld, ein Vorreinigungsmittel für Zellwolle u. deren Mischgarne u. gewebe ist vollkommen härtebeständig, hat gutes Löse- u. Dispergiervermögen für fettige u. ölhaltige Verunreinigungen u. beeinflußt die Egalität u. Reibechtheit der Färbungen günstig. Es kann in stark alkal. wie sauren Farbflotten angewendet werden u. ist besonders wichtig für die Wasche, Walke u. Färbung von Streichgarn, Uniartikel, um Zweischeinigkeit u. leistungsfähige Ware zu vermeiden. Ein neuer Bäuchzusatz der Firma ist *Cekit*, darin enthaltene Metallverbb. gestatten eine besonders rasche Verseifung der Fette u. Wachse, Ausfällung von Metallseifen kommt nicht in Frage. *Chlorexit* dient zur Vermeidung von Schädigungen gebleichter Ware, es vernichtet Spuren akt. O<sub>2</sub>, entfernt Säurereste u. verhindert das Schimmeln feucht gelagerter Ware. In der Streichgarnspinnerei erleichtert *Kuspifan C* bei Verarbeitung von Wolle mit Zellwolle die Spinnbarkeit u. auch die Walkfähigkeit der fertigen Ware. Bei der Verarbeitung reiner Zellwolle in der Streichgarnspinnerei gibt *Kuspifan A* ein gut verspinnbares Material, die Zellwolle erhält einen weichen seidigen glatten Griff u. die Kräuselung bleibt erhalten. (Z. ges. Textilind. 39. 139. 26/2. 1936.) SÜVERN.

**E. Möller**, *Güte, Eigenschaften und Verwendbarkeit der Schafwolle*. Sichtbare Eigg. (Farbe, Feinheit, Glanz, abnorme Haare, Kräuselung, Länge u. Gleichmäßigkeit in Stärke, Zahl u. Form der Bogen), gefühlsmäßig wahrnehmbare Eigg. (Dehnbarkeit, Elastizität, Reißfestigkeit, Weichheit, Sanftheit u. Geschmeidigkeit) u. besondere Eigg. (Feuergefährlichkeit, Walkfähigkeit, Krumpffähigkeit) sind besprochen. (Z. ges. Textilind. 39. 116—19. 26/2. 1936.) SÜVERN.

—, *Chemikalien zum Mottenschutz*. Patent- u. Schriftumsübersicht. (Chem. Trade J. chem. Engr. 96. 461—62. 485—86. 1935; 97. 3—4. 27—28. 1936.) GRIMME.

**W. Weltzien** und **J. Buchkremer**, *Untersuchungen über das Einspringvermögen von Kreppgarn aus Zellwolle*. Ein App. zum Messen der Längenänderung bei Quellungs- vorgängen ist beschrieben, Quellungsverss. an verschiedenen Krepps mit u. ohne Belastung wurden durchgeführt u. ihre Ergebnisse sind in Kurven wiedergegeben. Es zeigt sich ein klarer Einfluß der Drehung auf die hauptsächlichsten Eig. Die Verhältnisse liegen bei Zellwollkreppgarnen wesentlich einfacher als bei Kunstseide- krepps, weil bei letzteren Schlichtern sowie die Gesamteigg. der Kunstseiden eine viel größere Rolle spielen. Außerdem gibt es Unterschiede, die mit der Drehung nichts zu tun haben u. doch für den textilen Charakter des Garns von Bedeutung sein können. Die Kontrollmöglichkeit der Fabrikate verschiedener Spinnereien, die jetzt gegeben ist, kann beim Auftreten von Fehlerscheinungen wesentlich sein. (Mh. Seide Kunst- seide 41. 109—13. März 1936.) SÜVERN.

**H. Söhngen**, *Die besonderen Eigenschaften der Acetatzellwolle*. Das geringere Quellungsvermögen im Vergleich zu anderen Kunstfasern, das Verh. Farbstoffen gegenüber, die D., Wärmeisolierung, Mottenechtheit lassen Acetatzellwolle zur Mischung mit Naturwolle besonders geeignet erscheinen. Stoffmuster. (Kunstseide 18. 119—21. März 1936.) SÜVERN.

**Georg Rudolph**, *Mischgewebe aus Vistra und Baumwolle mit Stichelhaareffekt aus Acetatkunstseide*. Vorschrift für Herst. von Marengo-Schwarz mit wenig Weiß, Muster. (Z. ges. Textilind. 39. 139—40. 26/2. 1936.) SÜVERN.

**Marta Halama**, *Der Hofafaden, ein neues Viscoseprodukt*. Der Hofafaden wird aus mechan. in Fasern u. Faserbündel zerkleinertem Holz, das durch Waschen von Fasertrümmern u. -schleim befreit ist, u. fl. Viscose als Bindemittel hergestellt. Angaben über die einzelnen Stufen der Herst. u. Bilder des Fadens. (Kunstseide 18. 114—16. März 1936. Berlin-Steglitz.) SÜVERN.

**A. Jaumann**, *Drei neue Kunstfaserarten: mechanische Gewinnung von Kunstfasern aus Fleisch und Haut tierischer Herkunft*. Rein maschinell wird aus Muskelfleisch für Operationszwecke der Carnofilfaden erzeugt. Für Textilzwecke sind auch Mischungen der Carnofilfaser mit Schafwolle hergestellt. Bilder der Faser sind gegeben, auch von *Marenafaser*, über deren Herst. Angaben fehlen. (Kunstseide 18. 109—13. März 1936.) SÜVERN.

**Wilhelm Bader**, *Ein neues Verfahren zur Herstellung von Fäden aus Casein*. Ein Verf. ist beschrieben, aus Casein, verd. Alkalien u. CS<sub>2</sub> eine Spinnlsg. herzustellen, aus der ein noch plast., verstretchbarer Faden gesponnen werden kann. (Kunstseide 18. 117—19. März 1936.) SÜVERN.

**H. Mendrzyk**, *Über die elastischen Eigenschaften des Wollhaares*. Angaben über die Best. der zugelast. Eigg. der Wolle. (Z. ges. Textilind. 39. 119—21. 26/2. 1936. Berlin-Dahlem.) SÜVERN.

**E. Wagner** und **P.-A. Koch**, *Zellwollmischgespinnste unter dem Mikroskop*. Die mkr. Betrachtung, die weniger kompliziert u. zeitraubend ist als chem. Unterscheidungs- methoden, ermöglicht eine rasche u. sichere eindeutige Unterscheidung der ver- schiedenen Bestandteile eines Mischgespinnstes, die sich auch quantitativ auswerten läßt. Eine Tabelle gibt die wichtigsten Merkmale der in Betracht kommenden Roh- stoffe, Mikrophotographien. (Z. ges. Textilind. 39. 112—16. 26/2. 1936.) SÜVERN.

**Maurice Dérivé**, *Neue Undurchlässigkeitsmessungen*. (Rev. univ. Soie Text. artific. 10. 705—07. Nov. 1935. — C. 1936. I. 2248.) FRIEDEMANN.

**Oranienburger Chemische Fabrik Akt.-Ges.**, Berlin-Charlottenburg (Erfinder: **Kurt Lindner** und **Rudolf Konrad**, Oranienburg), *Schlichten von Seide und Kunst- seide mit siccativhaltigen trocknenden Ölen oder Firnissen*, dad. gek., daß man das Faser- gut mit wss. *Emulsionen* der siccativhaltigen trocknenden Öle oder Firnisse behandelt. (D. R. P. 625 387 Kl. 8k vom 30/9. 1928, ausg. 8/2. 1936.) R. HERBST.

**Soc. Nobel Française**, Frankreich, Seine, *Imprägnieren und Überziehen von Gewebe und Filz mit Polyvinylestern*. Lsgg. der Polyvinylester werden auf das Gewebe mittels Kalanders oder Streichmaschinen aufgebracht oder aus den Lsgg. Filme her- gestellt bzw. von Polyvinylblöcken Filme abgeschnitten u. solche auf das Gewebe aufgepreßt. Behandelt man mit Lsgg. überzogenes Gewebe vor dem Trocknen mit einer Fl. (z. B. W.), die das Polymerisat nicht löst, sich aber mit dem Lösungsm. oder einem der Lösungsmm. mischt, so erhält man poröse Überzüge. Das Gewebe kann auch in die Polymerisatlsg. getaucht u. zwischen h. Preßwalzen getrocknet werden.

Verwendung für Schuhkappen. (F. P. 792 196 vom 29/9. 1934, ausg. 24/12. 1935.) PANKOW.

I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges., Frankfurt a. M. (Erfinder: Jens Sattler und Heinrich Kuckertz, Ludwigshafen a. R.), *Entfernen von Chlorophyll aus pflanzlichen Stoffen* oder daraus verfertigten Materialien, dad. gek., daß man diese mit *Benzoyl-superoxyd* (I) in Ggw. von organ. Lösungsmm. für das letztere behandelt. — Z. B. werden 40—50 g Pandansplittgeflecht mehrere Stdn. lang mit einer Lsg. von 5 g I in 1 l Bzn. bei 70° behandelt u. über Nacht in der erkaltenden Lsg. gelassen. Darauf kann das Material in üblicher Weise gebleicht werden, ohne daß ein grünlicher Schein auf ihm zurückbleibt. (D. R. P. 624 991 Kl. 8i vom 24/7. 1931, ausg. 1/2. 1936.) R. HERBST.

Jacob Kronheim, Cleveland, O., V. St. A., *Polstermaterial* für Stühle u. dgl. Agavestengel werden zerfasert, die Fasern mechan. oder durch 1-std. Tauchen in NaOH gekräuselt, gewaschen, getrocknet u. mit einem hochsulfonierten Öl besprengt. (A. P. 1 986 345 vom 16/10. 1933, ausg. 1/1. 1935.) SALZMANN.

E. L. Bruce Co., übert. von: Frank H. Lyons, Memphis, Tenn., V. St. A., *Imprägnierung von Holz* mit etwa 5—25% Feuchtigkeitgeh. Das Holz wird auf etwa 90° erhitzt. In dem Behandlungsraum wird die relative Feuchtigkeit so gehalten, daß der Feuchtigkeitgeh. des Holzes nicht wesentlich verändert wird, vor Beendigung des Erhitzens aber vermindert, damit ein Feuchtigkeitsnd. auf der Holzoberfläche bei der dann folgenden Behandlung mit einer nichtwss. Imprägnierlsg. bei tiefer Temp. vermieden wird. (Can. P. 349 897 vom 31/12. 1932, ausg. 9/4. 1935.) GRÄGER.

Paul Lindner und Hugo Rumpfe, Berlin, *Sichten, Reinigen und Aufschließen von Pflanzenfaserabfällen, insbesondere zum Aufbereiten von Altpapier* nach Patent 617 684, dad. gek., daß der mechan. Siebung eine chem. Auflockerung des Ausgangsstoffes durch k. oder w. Behandlung mit Kalkwasser oder Kalkmilch vorangeht. Diese Behandlung kann in einem heizbaren Holländer unter Vermeidung einer Mahlung stattfinden. (D. R. P. 625 376 Kl. 55 b vom 5/8. 1932, ausg. 8/2. 1936. Zus. zu D. R. P. 617 684; C. 1935. II. 3461.) M. F. MÜLLER.

Brown Co., übert. von: George A. Richter, Berlin, N. H., V. St. A., *Herstellung von wasserfestem Papierstoff für Papiermaschinenfilze*, der frei von hydratisiertem u. gelatinisiertem Stoff ist. Der teilweise gebleichte Stoff wird zu einem gleichmäßig verfilzbaren Prod. gemahlen u. dann nach dem Eindicken auf 10% u. mehr mit NaOH behandelt, um die Hydratcellulose zu zerstören. Die Laugenbehandlung findet in mehreren Stufen mit steigender NaOH-Konz. statt, wobei der Stoff zwischen den einzelnen Behandlungsstufen mit W. gewaschen wird. (A. P. 2 013 841 vom 10/12. 1932, ausg. 10/9. 1935.) M. F. MÜLLER.

Leo Übbelohde, Karlsruhe, Deutschland, *Behandlung von Papiermaschinenfilzen*. Die auf der Papiermaschine in Betrieb befindlichen Filze werden auf der Papierseite mit einer sehr verd. Lsg. von NH<sub>4</sub>-Formiat oder -Acetat befeuchtet. Werden an Stelle von Wollfilzen Baumwollfilze verwendet, so wird eine verd. NH<sub>4</sub>-Carbonatlsg. zur Neutralisierung der aus dem Papierstoffbrei aufgenommenen Säurereste benutzt. (A. P. 2 017 640 vom 4/1. 1933, ausg. 15/10. 1935. D. Prior. 6/1. 1932.) M. F. MÜLLER.

H. Chester Aument, Long Island City, N. Y., *Herstellung von Papierstoffbehältern für Verpackungszwecke*, insbesondere von wasser- u. fetthaltigen Nahrungsmitteln. Eine Papierstoffbahn wird mit einer nicht klebenden Akaziengummilsg. imprägniert u. daraus wird durch Übereinanderbringen, z. B. Aufwickeln, mehrerer Schichten, die mit Akaziengummiklebstoff vereinigt werden, der Formkörper hergestellt, der zum Schluß mit einer Lsg. von Akaziengummi oder W.-Glas überzogen wird. — Zeichnung. (A. P. 2 019 242 vom 11/4. 1933, ausg. 29/10. 1935.) M. F. MÜLLER.

Bitumen Handelsgesellschaft m. b. H., Berlin, *Herstellung bituminöser Papiere* durch Vermischen des Papierstoffs mit bituminösen Pasten, dad. gek., daß solches Bitumen verwendet wird, das nach der — gegebenenfalls mit Hilfe von Kühlung — unter Zusatz indifferenten anorgan. oder organ. Stoffe, wie Talkum, China Clay, Kohlenpulver, organ. Gele, erfolgten Trockenmahlung unmittelbar in Stabilisatoren, wie Seife, W.-Glas oder organ. Gele enthaltendes W., eingeführt wurde. — 100 kg Asphalt in nußgroßer Form werden mit 75 kg Talkum in einer Kolloidmühle fein gemahlen u. mit einer Seifenlsg. innig verrührt. Die dabei erhaltene Paste wird dem Papierstoff im Holländer zugesetzt. (D. P. R. 625 123 Kl. 55 f vom 14/12. 1929, ausg. 4/2. 1936.) M. F. MÜLLER.

Masonite Corp., Laurel, Miss., übert. von: Edwin H. Streeter, Everett, Wash., V. St. A., *Herstellung von Pappe*, insbesondere aus Abfallholzstoff. Zunächst wird

eine Grundsicht mit 50—60% W.-Geh. hergestellt. Anschließend werden weitere Stoffschichten aufgebracht, die nach jedem Aufbringen gepreßt u. erhitzt werden, um ein möglichst homogenes Prod. zu erhalten. Gegebenenfalls wird die Unterschicht vor dem Aufbringen der nächsten Stoffschicht aufgeraut, um einen besseren Verband miteinander herzustellen. (A. P. 2 016 657 vom 9/5. 1929, ausg. 8/10. 1935.) M. F. M.

**Alois Danninger**, Steyermühl, Oberösterreich, *Bleichen von Holzschliff* allein oder in Gemischen mit anderen Faserstoffen durch Behandlung mit Hydrosulfit, dad. gek., daß das Hydrosulfit durch die Einw. von zu seiner Bldg. fähigen Stoffen aufeinander, z. B. durch Einw. von SO<sub>2</sub> auf Zn-Staub, in Ggw. des zu bleichenden Holzschliffes erzeugt wird. Dabei kann man entweder die wss. Aufschlammung des Holzschliffes mit Zn-Staub versetzen u. dann eine entsprechende Menge SO<sub>2</sub>-Gas einleiten oder aber die Stoffaufschlammung gleichzeitig mit Zn-Staub u. SO<sub>2</sub>-Gas versetzen. (Oe. P. 144 371 vom 2/11. 1933, ausg. 25/1. 1936.) M. F. MÜLLER.

**British Celanese Ltd.**, London, **Walter Henry Groombridge** und **Eric Vernon Mellers**, beide: Spondon b. Derby, England, *Herstellung von Cellulose aus Lignocellulosematerialien*. Das Lignin (I) wird mit 0,5—8, vorzugsweise 2—5% SO<sub>2</sub> u. /oder Alkalien, wie NaOH, oder *Alkalisulfite* enthaltenden organ. Lösungsm. (II) oder deren Gemischen, wie A.-W., Dioxan, A.-W.-Bzl., bei über 100°, vorzugsweise 120—155°, u. 0—100 at extrahiert. Die erhaltene Cellulose ist zur Herst. von *Cellulosederiv.* geeignet. — 1 Teil *Holzschnitzel* wird bei 155° mit 6 Teilen II u. zwar in 3 2-std. Stufen mit je 2<sup>o</sup>/<sub>10</sub>ig. Lsgg. von SO<sub>2</sub> in gleichen Vol.-Teilen A. u. W. extrahiert oder einstufig 12 Stdn. im Autoklaven bei 145° mit 18 Teilen einer entsprechenden 2,5<sup>o</sup>/<sub>10</sub>ig. SO<sub>2</sub>-Lsg. erhitzt, dann mit SO<sub>2</sub>-freiem II gewaschen, u. aus den Extrakten durch Abdest. der II I u. Zucker gewonnen. (E. P. 436 090 vom 4/4. 1934, ausg. 31/10. 1935. A. P. 2 022 664 vom 14/3. 1935, ausg. 3/12. 1935. E. Prior. 4/4. 1934.) HANNS SCHMIDT.

**I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges.**, Frankfurt a. M., *Herstellung von Alkalicellulose*. Entwässert, insbesondere nach dem HNO<sub>3</sub>-Verf. hergestellter *Zellstoffbrei* (I) mit 25—75, vorzugsweise 50—60% W. wird unmittelbar mit berechneten Mengen von etwa 40—50<sup>o</sup>/<sub>10</sub>ig. NaOH- u./oder Na<sub>2</sub>S-Lsgg. aus Düsen unter Druck bei unterhalb 20° unter Umwälzen der M. in einem Zerfaserer, einer Knetmaschine oder Sulfidertrommel besprüht u. anschließend oder nach dem Reifen sulfidiert. — 155 (kg) I mit 100 Cellulose werden 1 Stde. zerfasert, dann mit 100 55<sup>o</sup>/<sub>10</sub>ig. NaOH bei 10° besprüht u. noch 1 Stde. geknetet. — 220 I mit 100 Cellulose werden unter Verkneten erst mit 32 einer 25<sup>o</sup>/<sub>10</sub>ig. Na<sub>2</sub>S-Lsg. u. nach dem Durchmischen mit 75 einer 48<sup>o</sup>/<sub>10</sub>ig. NaOH-Lsg. besprüht. (F. P. 784 955 vom 30/1. 1935, ausg. 30/7. 1935. D. Prior. 9/2. 1934. E. P. 434 540 vom 16/3. 1934, ausg. 3/10. 1935.) HANNS SCHMIDT.

**Ralph H. Mc Kee**, Jersey City, N. J., V. St. A., *Herstellung von Sulfitzellstoffkohlauge* mit einem hohen SO<sub>2</sub>-Geh. Schwefelhaltige Verbrennungsgase werden mit einer starken Salzlsg. einer organ. Säure, z. B. KCNS-Lsg., gesätt. Die dabei erhaltene SO<sub>2</sub>-Lsg. enthält mehr SO<sub>2</sub> als W. aufzunehmen vermag. Sie wird erhitzt, wobei das SO<sub>2</sub>-Gas ausgetrieben wird. Dieses wird durch einen Turm geleitet, der z. B. mit Kalkstein oder Dolomit gefüllt ist, während ein schwacher Strom W. den Turm herabrieselt. Am Boden des Turmes sammelt sich die starke Sulfitlauge an. — Zeichnung. (A. P. 2 014 775 vom 1/10. 1929, ausg. 17/9. 1935.) M. F. MÜLLER.

**Uddeholms Aktiebolaget**, Schweden, *Reinigen von Sulfat- oder Sodazellstoff*. Nach der Behandlung des Zellstoffs mit Oxydations- oder Bleichmitteln wird eine oxydierende Bleiche mit etwa 60<sup>o</sup>/<sub>10</sub> der zum Bleichen notwendigen Menge Bleichmittel u. anschließend mit Cl<sub>2</sub>-Gas oder Cl<sub>2</sub>-W. in solcher Menge durchgeführt, daß eine vollständige Bleiche eintritt. Nach dem Waschen mit W. zur Entfernung der l. Anteile wird der Stoff mit Alkalilauge bis zur Mercerisierstärke u. anschließend mit Säure behandelt. Es wird ein weißer Zellstoff mit hohem Geh. an  $\alpha$ -Cellulose erhalten. — 1000 kg ungebleichte Cellulose werden mit Chlorkalk, entsprechend etwa 50 kg freiem Cl<sub>2</sub> etwa 1 Stde. lang behandelt. Nach dem Waschen wird der Stoff mit 30 kg Cl<sub>2</sub> in Form von Chlorwasser etwa 2 Stdn. lang bei 15—20° gebleicht. Nach nochmaligem Waschen mit W. wird der Stoff mit 9<sup>o</sup>/<sub>10</sub>ig. NaOH verrührt, mit W. gewaschen, mit 1<sup>o</sup>/<sub>10</sub>ig. HCl 30 Min. lang nachbehandelt u. wieder gewaschen. (E. P. 440 965 vom 9/7. 1934, ausg. 6/2. 1936. Schwed. Prior. 7/7. 1933.) M. F. MÜLLER.

**Leon Lilienfeld**, Wien, *Herstellung von gereinigten Polysaccharidathern*. Die gel. Äther, z. B. *Methyl-, Äthyl- oder Propyläther* von Kohlenhydraten, wie *Cellulose, Oxäthyl- oder Oxypropylcellulose, Stärke, Dextrin*, werden mit Fällmitteln, z. B. *Neutralsalzen*, evtl. auch unter Erhitzen, teilweise gefällt, u. aus den Filtraten in W., A. oder Methanol

völlig klar u. farblos l. reine Äther gewonnen. — 1000 (Teile) der trüben wss. Lsgg. oder der rohen, evtl. mit verd. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, HCl oder CH<sub>3</sub>COOH angesäuerten Rk.-Mischungen mit 0,6—1<sup>0</sup>/<sub>0</sub> der in k. W. l., in h. W. unl. *Celluloseäther* (I) werden mit 30—50 Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, 50 NaCl- oder 5—15 *Eialbumin*pulver versetzt, evtl. dann 3 Min. bei 80—100° erhitzt, am nächsten Morgen filtriert oder zentrifugiert, die Filtrate auf 80—100° erhitzt, die gefällten I mit sd. W. gewaschen u. bei 80—100° getrocknet. Oder man läßt die mit 50 NaCl versetzten rohen Lsgg. über Nacht stehen, erhitzt dann 3 Min. auf 80—100°, kühlt auf 28° ab, läßt nochmals über Nacht stehen, gibt 35 NaCl zu, erhitzt 3—5 Min. auf 80—100°, rührt nach 24 Stdn. 20 Min. um u. filtriert. — 27,5—80 gesätt. wss. NaCl-Lsgg. werden zu 1000 einer 1<sup>0</sup>/<sub>0</sub>ig. Lsg. von in W. l. *Athylcellulose* in 80<sup>0</sup>/<sub>0</sub>ig. wss. A. gegeben, am nächsten Morgen filtriert u. die klare Lsg. mit k. oder h. W. oder Salzlsgg. gefällt. — Gereinigte u. dialysierte *Stärkeäther*lsgg. können auch durch Abdampfen des W. oder Fällen mit A.-Ä. oder Aceton aufgearbeitet werden. (E. P. 427 386 vom 17/7. 1933, ausg. 23/5. 1935. F. P. 779 065 vom 17/7. 1934, ausg. 29/3. 1935. E. Prior. 17/7. 1933.)

HANNS SCHMIDT.

**Imperial Chemical Industries Ltd.**, London, und **Leon Rubenstein**, Saltcoats, Ayrshire, Schottland, *Celluloseesterherstellung*. Durch *Sulfonieren* von Cellulose oder deren einfachen Derivv. bei unterhalb 70° mit weniger als 1/2 Mol (auf die Celluloseeinheit) SO<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (I) in Ggw. von Alkalien oder ClSO<sub>3</sub>OH in Ggw. von Pyridin erhält man wenig veresterte *Cellulosesulfate* (II), deren etwa 4<sup>0</sup>/<sub>0</sub>ig. Lsgg. in 10<sup>0</sup>/<sub>0</sub>ig. NaOH mittels Säuren oder Salzen auf *Filme*, *Fäden* usw. verarbeitbar oder beim *Füllen* bzw. *Ausrüsten* von *Textilien* anwendbar sind. — 216 (Teile) *Sulfitzellstoff* (III) mit 92—95<sup>0</sup>/<sub>0</sub> α-Cellulose werden 24 Stdn. mit 388 20<sup>0</sup>/<sub>0</sub>ig. NaOH verknetet u. 18 Stdn. bei 20° belassen, dann bei 0° mit einer Lsg. von 42 I in 200 Bzl. versetzt u. noch 7 Stdn. bei 0° gerührt, hierauf 3 Tage bei gewöhnlicher Temp. belassen, mit 2,5<sup>0</sup>/<sub>0</sub>ig. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> gefällt u. mit W. gewaschen. — 216 III mit 85<sup>0</sup>/<sub>0</sub> α-Cellulose werden 1 Stde. in 20<sup>0</sup>/<sub>0</sub>ig. NaOH bei 18° getaucht, auf 500 abgepreßt u. 2 1/2 Stdn. bei 13—15° gemischt; 60 des Prod. behandelt man mit 1,5 ClCH<sub>2</sub>COOH, rührt noch 3/4 Stdn., nach Zusatz von 4,2 I nochmals 1/2 Stde., dann 1 3/4 Stdn. bei 60° u. fällt wie oben. Die Lsgg. der II in Alkalien stellt man durch Kühlen der Gemische bei —5 bis —15° her. (E. P. 420 529 vom 30/5. 1933, ausg. 3/1. 1935.)

HANNS SCHMIDT.

**Celanese Corp. of America**, Del., übert. von: **George Schneider**, Montclair, N. J., V. St. A., *Herstellung von Celluloseestern*. Durch Fällen der organ. Ester, vorzugsweise *Celluloseacetat* (I), auch *-formiat*, *-propionat*, *-butyrat*, aus ihren Rk.-Gemischen bzw. Lsgg. unter kräftigem Rühren u. Einleiten von *inerten Gasen*, wie Luft, CO<sub>2</sub>, N<sub>2</sub>, in Form von feinen Bläschen oder Erzeugen von CO<sub>2</sub> durch Zusatz von *Carbonaten*, erhält man l. auswaschbare u. ll. flaumige, faserige Prodd. — Mit W. versetztes u. gereiftes Rk.-Gemisch, enthaltend 500 (Teile) in Aceton l. I, 1600 93<sup>0</sup>/<sub>0</sub>ig. CH<sub>3</sub>COOH (II) u. 50 98<sup>0</sup>/<sub>0</sub>ig. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, wird mit 85,5 NaHCO<sub>3</sub>, dann vorsichtig mit w. W. bis zur Bldg. einer 47<sup>0</sup>/<sub>0</sub>ig. II verrührt u. hierauf mit viel W. gefällt. (A. P. 2 010 111 vom 7/10. 1933, ausg. 6/8. 1935. E. P. 428 666 vom 3/10. 1934, ausg. 13/6. 1935. A. Prior. 7/10. 1933.)

HANNS SCHMIDT.

**British Celanese Ltd.**, London, und **Camille Dreyfus**, V. St. A., *Herstellung von Celluloseestern*. Durch Behandlung, evtl. gleichzeitiges Waschen u. Trocknen der feuchten u. evtl. noch säurehaltigen organ. *Celluloseester*, wie *Celluloseacetat*, auch *-formiat*, *-propionat*, *-butyrat*, mit W.-Dampf, z. B. 1—5<sup>1</sup>/<sub>2</sub> Stdn. langes bei 100 bis 115°, zuletzt evtl. in Ggw. von h. Luft, erhält man gleichförmige, S-freie, gegenüber Hitze oder sd. W. hochbeständige, klare Prodd., die sehr feste *Kunstseide* oder andere *geförmte Gebilde* geben. (E. P. 429 739 vom 5/12. 1934, ausg. 4/7. 1935. F. P. 782 289 vom 4/12. 1934, ausg. 1/6. 1935. Beide: A. Prior. 5/12. 1933.)

HANNS SCHMIDT.

**Henry Dreyfus**, London, *Textilmaterial*, bestehend aus *Celluloseacetatseide* bzw. Garn, das in seiner Länge verschieden geschrumpft ist. (Can. P. 338 776 vom 5/5. 1932, ausg. 23/1. 1934.)

SALZMANN.

**Courtaulds Ltd.**, London, und **Stewart Robertson**, Coventry, England, *Herstellung von gefärbter Kunstseide* aus eine *Leukoverb.* enthaltender Viscose, gek. durch die gleichzeitige Anwesenheit eines *Glyköläthers* in der Spinnlsg., der das Auskristallisieren der Farbbase verhindert. — 200 (Teile) Caledon Blau R. C.-Paste in 33 W. u. 44 20<sup>0</sup>/<sub>0</sub>ig. NaOH werden auf 60° erwärmt nach Zugabe von 15 Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 20 Min. stehen gelassen u. mit 100 *Diäthylenglykolmono-n-butyläther* versetzt. Die auf 20° abgekühlte Lsg. wird mit Viscose vermischt u. in üblicher Weise versponnen. (E. P. 427 134 vom 8/2. 1934, ausg. 16/5. 1935.)

SALZMANN.



**British Celanese Ltd.**, London, *Herstellung von pigmenthaltiger Kunstseide oder Filmen* aus Cellulose oder deren Derivv. 1 (Teil) Cellulosacetat, 1 Ruß u. 1,5 Aceton werden h. verknetet u. die M. auf einem Walzenstuhl bis zur Verdampfung des Lösungsm. verarbeitet. Von der alsdann zerkleinerten M. wird einer aus 1 Celluloseacetat u. 3 Aceton hergestellten Lsg. so viel einverleibt, daß der Geh. an Ruß 0,03 ausmacht; die gut gemischte, filtrierte Lsg. wird trocken versponnen. Gefärbte u. ungefärbte Pigmente, sowie organ. Verb. (Diäcetylbenzidin, Naphthylharnstoff, Anthrachinon, Anthracen u. dgl.) werden in großer Menge aufgezählt; auch Harze, Fasern, Stärke u. Metallpulver lassen sich verfahrensgemäß einwandfrei verarbeiten. (E. P. 426 912 vom 1/8. 1934, ausg. 9/5. 1935. F. P. 777 186 vom 14/8. 1934, ausg. 13/2. 1935. Beide: A. Prior. 21/8. 1933.) SALZMANN.

**Kodak Ltd.**, London, *Fällen fester Stoffe aus kolloidalen Lösungen*. Viscose Lsgg. von Cellulosederivv., Kunstharzen, Kautschuk, Bitumenstoffen usw. läßt man in Regenform in Fällfl. fallen. — Eine Acetylierungsmasse mit höchstens 10% Celluloseacetat (I) enthält nach Zusatz von 35% Essigsäure (II) zwecks Viscositätsherabsetzung u. evtl. von Na-Acetat oder -Carbonat zwecks H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>-Neutralisation 6,81% I u. 54,77 II, somit eine 58% Lsg. II, die frühzeitige Fällungen verhindert u. einen günstigen Fällverlauf gewährleistet; die Fällfl. darf beim Fällen mit höchstens 38% II angereichert werden. Das erhaltene körnige Prod. löst sich ohne Rühren in 3—4 Stdn. zu 20% Lsg. Acetonlsgg. (5 Zeichnungen). (E. P. 427 155 vom 21/7. 1934, ausg. 16/5. 1935. F. Prior. 22/8. 1933.) HANNS SCHMIDT.

Emil Staudacher, *Der Baustoff Holz*. Beiträge zur Kenntnis d. Materialeigenschaften u. d. Konstruktionselemente. Zürich u. Leipzig: Leemann 1936. (XI, 109 S.) gr. 8°. M. 5.60.

## XIX. Brennstoffe. Erdöl. Mineralöle.

**M. I. Kusnetzow**, *Zur Frage der Verkockungsfähigkeit von Braunkohle*. In dem Bestreben, die Basis der Kokserzeugung auch auf die Moskauer Braunkohle zu erweitern, führte der Vf. folgende Verss. der Vorbehandlung der Braunkohle aus zum Zwecke der Gewinnung von koksbildender Kohle: 1. (künstliche Alterung) Vorerhitzen auf 280—340° ohne O<sub>2</sub>-Zutritt; die Kohle verliert dabei W. u. einen Teil des O, das Bitumen wird teilweise depolymerisiert u. wird dadurch benzollöslich. — 2. Leichte Oxydation im Luftstrom bei Temp. über 110°. — 3. Leichte Hydrierung oder Berginsierung, d. h. hydrierendes Cracken, wodurch ein beträchtlicher Teil des O leicht abgespalten wird. — 4. Behandlung der Kohle unter Druck in Ggw. von W. bei 250 bis 350°. — 5. Einw. von hohem Druck (500 at), welcher die Carbonisation herbeiführt. Bei der Ausführung orientierender Verss. wurde nur im Falle der Hydrierung (mit NESSTERENKO u. LOSOWSKI; vgl. folgendes Ref.) aus der Moskauer Braunkohle ein Prod. erhalten, welches einen backenden, n., silbergrauen, genügend dichten Koks lieferte. (Ukrain. chem. J. [ukrain.: Ukrainski chemitschni Shurnal] 10. 84—87. 1935.) V. FÜNER.

**L. L. Nessterenko** und **I. M. Losowski**, *Einfluß leichter Hydrierung auf die Verkockungsfähigkeit der Kohle des Moskauer Beckens*. (Vgl. vorst. Ref.) Die im Drehautoklav von BERGIUS ausgeführten Verss. mit Moskauer Braunkohle ergaben nur bei 300° u. 200 at Maximaldruck ein aus festen, schwarzen Kügelchen bestehendes Prod. mit sehr wenig Teer, welches nach dem Verreiben der Steinkohle sehr ähnlich war. Der daraus entstehende Koks war zusammengebacken, mittlerer D., nicht aufgebläht u. grau. Die vorhydrierte Kohle (II.) enthält im Vergleich zur Ausgangskohle (I.) mehr Bitumen, u. zwar in % der Reinkohle: benzollösliches Bitumen I. 1,09%, II. 14,4%; Bzl.-A.-lösliches Bitumen I. 2,79%, II. 26,7%; der Huminsäuregeh. sinkt dagegen von 39,2% für I. auf 3,14% für II. Das erhaltene Prod. enthält ziemlich viel H (10%), d. h. ca. doppelt so viel als die gewöhnliche koksbildende Steinkohle. (Ukrain. chem. J. [ukrain.: Ukrainski chemitschni Shurnal] 10. 88—92. 1935.) FÜN.

**G. Arnould de Grey**, *Die Anwendung des Calciumcarbid bei der fraktionierten Tieftemperaturdestillation*. Bei der Tieftemp.-Dest. geringwertiger Brennstoffe, z. B. von Braunkohlen, wird die Ausbeute an leichten KW-stoffen verbessert u. die Phenolmenge herabgesetzt durch einen Zusatz von CaC<sub>2</sub>, zweckmäßig etwa 2%. (J. Four. electr. Ind. électrochim. 44. 357—58. Okt. 1935.) R. K. MÜLLER.

**Evert Norlin**, *Nomenklatur für Erdöl und Erdölprodukte*. Vergleichende Übersicht der schwed., engl. u. deutschen Ausdrücke für Rohöl u. dessen gasförmige, fl., feste u. halbfeste Dest.-Prodd. (IVA 1936. Nr. 1. 10—15. 1/1.) R. K. MÜLLER.

**D. N. Mehta und S. K. Kulkarni Jatkar**, *pH-Kontrolle von Rotary-Bohrflüssigkeiten*. Für das Rotary-Bohrverf. ist der pH-Wert der Bohrlf. von Bedeutung, da die Viscosität, die innerhalb bestimmter Grenzen liegen muß, davon beeinflußt wird. Vff. untersuchten den Einfluß von Säure-, Alkali- u. Gerbstoffzusätzen auf die pH-Werte von Rotary-Bohrschlamm mit einem Röhrenpotentiometer mit Sb-, Bi-, H<sub>2</sub>- u. Chinhydronelektroden. Sie kommen zu dem Ergebnis, daß der Anstieg oder Abfall der Viscosität bei Zusatz von Chemikalien von dem Abstand des pH-Wertes vom isoelekt. Punkt abhängt u. daß daher die geeignetste Kontrollmethode die pH-Messung sei. (J. Indian Inst. Sci. Ser. A. 18. 101—07. 1935. Bangalore, Indian Inst. of Science, Dep. of General Chemistry.) BÜCHNER.

**W. Kamernitzki**, *Benzin aus Kohle*. Übersichtsref. über den heutigen Stand der industriellen Kohleydrirung mit besonderer Berücksichtigung der Verff. der I. G. FARBENINDUSTRIE A.-G. Die Prod.-Kapazität der deutschen Werke wird auf 1,5 Millionen t Bzn. pro Jahr geschätzt. (J. chem. Ind. [russ.: Shurnal chimitscheskoi Promyschlennosti] 12. 725—29. 1935.) BERSIN.

**Yüzaburô Nagai und Naojirô Isii**, *Untersuchungen über die Verdampfbarkeit von Motortreibstoffen, die Äthylalkohol enthalten*. I. Partialdrucke von Äthylalkohol und Äthyläther in ihren Gemischen und Berechnung der Mischungswärme. Inhaltlich ident. mit der C. 1935. I. 3743 ref. Arbeit. (J. Soc. chem. Ind., Japan [Suppl.] 38 8B—12B. 1935. [Nach engl. Ausz. ref.]) WALTHER.

**Tadeusz Marcinkiewicz**, *Anwendung der flüssigen Gase zum Antrieb von Automotoren*. Über die Erfolge u. Erfahrungen der Anwendung von verflüssigtem C<sub>2</sub>H<sub>6</sub> u. C<sub>4</sub>H<sub>10</sub> als Treibmittel in Amerika. (Przemysl naftowy 11. 42—44. 25/1. 1936.) SCHÖNF.

**Emile Robbe**, *Sulfurierte Schneidöle*. Übersicht über die Anforderungen an Schneidöle u. Angaben über Herst. schwefelhaltiger Schneidöle. (Matières grasses Pétrôle Dérivés 27. 10 651—52. 15/11. 1935.) WALTHER.

**R. Yamasaki und H. Noro**, *Über die Eigenschaften gebrauchter Zylinderöle*. Bei einer längeren Fahrt wurden an 2 Autos an 5 Halteplätzen nach 66—186 km Ölproben entnommen u. die jeweilige Änderung der Eigg. bestimmt. (J. Soc. chem. Ind., Chem. & Ind. 54. 808—09. 1935.) WALTHER.

**I. Sakurada, K. Hutino, S. Tsuneoka und Y. Matsushita**, *Röntgenographische Untersuchung an festen Paraffinen des Fushun-Schieferöls*. I.—IV. Das feste Rohparaffin des Fushun-Schieferöls wurde zunächst durch zweimalige Dest. bei 24—28 mm u. 225—295° in 20 Rohfraktionen von steigenden FF. 38—61° u. steigenden n<sub>D</sub><sup>62</sup> = 1,4272 bis 1,4358 zerlegt. Die einzelnen Rohfraktionen wurden durch fraktionierte Krystallisation aus A. in 2—3 Fraktionen getrennt. Von jeder Fraktion wurde eine Probe als dünnes krystallisiertes Häutchen nach der Methode von ALEX MÜLLER (London) röntgenograph. aufgenommen u. aus den großen Netzebenenabständen d<sub>1</sub>, welche der Dicke der KW-stoffschichten u. damit der Länge der KW-stoffmoleküle entsprechen, die Zahl der C-Atome n<sub>x</sub> im Molekül nach der Formel n<sub>x</sub> = (d<sub>1</sub> — 19,0)/1,27 berechnet. Auch uneinheitliche Fraktionen gaben scharfe Röntgenspektren. Die gefundenen n<sub>x</sub> sind nicht immer ganzzahlig, sie stellen die mittlere Zahl der C-Atome pro Molekül dar. Trägt man in einem Diagramm die d<sub>1</sub>-Werte gegen die FF. auf, so erhält man eine mit F. linear ansteigende Kurve, deren Punkte stark streuen u. sämtlich oberhalb der entsprechenden Kurve für die synthet. KW-stoffe, welche gegen die F.-Achse des Diagramms etwas konvex gekrümmt ist, liegen. Zwei Dest.-Fraktionen wurden einer weiteren fraktionierten Krystallisation in ca. 20 Fraktionen unterworfen. FF., d<sub>1</sub>- u. n<sub>x</sub>-Werte durchlaufen bei diesen Fraktionen mit steigender Unlöslichkeit Minima (in Klammern). Die eine Rohfraktion von F. 40,5—42°; d<sub>1</sub> = 29,4 Å; C<sub>21,6</sub> ergibt 20 Fraktionen von F. 40—41 bis (30—32) bis 49—50°; d<sub>1</sub> = 29,4 bis (26,3) bis 31,8 Å; C<sub>21,6</sub> bis (C<sub>19,2</sub>) bis C<sub>23,6</sub>. Die Auftrennung führte also zu Krystallen mit kleineren u. größeren Netzebenenabständen als die der Mutterfraktion. Die Kurve der gegen die FF. aufgetragenen d<sub>1</sub> stimmt gut mit der Kurve der synthet. KW-stoffe überein, so daß diese Fraktionen als ziemlich einheitlich anzusehen sind. Bei der Fraktionierung der anderen Rohfraktion traten bei einzelnen Fraktionen keine Röntgenspektren mehr auf, sondern nur diffuse Schwärzungen. Diese Fraktionen sind offenbar unvollkommen krystallisiert in dem Sinne, daß die Molekülen nicht auf den Netzebenen von großen Abständen d<sub>1</sub> liegen. Kryoskop. Mol.-Gew.-Bestst. decken sich mit den röntgenograph. Bestst. mit einem Fehler von < 2%. Damit ist bewiesen, daß die festen KW-stoffe des Fushun-Schieferöls fast ausschließlich aus n. Paraffinen bestehen. Die KW-stoffmischkrystalle werden als Heteromolekülgitter bezeichnet u. folgende Gittertypen mit parallel KW-stoffketten

skizziert: 1. Das n. „Molekulgitter“ eines reinen KW-stoffs. 2. Das „Makromolekulgitter“ mit ungleich langen Kettenmolekülen, in dem infolge der Längenunterschiede u. der Verschiebung der Moleküle gegeneinander keine großen Netzebenenabstände existieren. 3. Das „Heteromolekulgitter I“ mit in ihrer Länge nur wenig verschiedenen Molekülen, in denen mittlere große Netzebenenabstände existieren. 4. Das „Heteromolekulgitter II“, in denen homogene Gitterbereiche mit verschiedenen großen Netzebenenabständen kohärent nebeneinander liegen. (J. Soc. chem. Ind., Japan [Suppl.] 38. 670 B—678 B. Nov. 1935. Kyôto, Inst. Physic. Chem. Research. [Nach dtseh. Ausz. ref.] HALLE.

**Leo Ivanovszky**, *Raffinierter Ozokerit und Ceresin. Ein Beitrag zur Warenkunde der Kohlenwasserstoffwaxe*. Vf. weist daraufhin, daß unverfälschter Ozokerit nicht handelsüblich ist. Gute Ozokeritsorten des Handels enthalten 30—40% Ozokerit. Unter Ceresin sind ozokeritähnlich gemachte Paraffine zu verstehen. Handelsübliche Ozokerittrifflinate oder Ozokerit-Ceresin u. Ceresin sind techn. wertlos, wenn der Ozokeritgeh. weniger als 10% beträgt. Zur Best. des Ozokeritgeh. sind nur zwei Methoden brauchbar, entweder die unmittelbare Feststellung an Reinzokerit oder mit Hilfe der Retention, d. i. die Eig. des Ozokerits, die Bindung von Paraffin- oder Wachspasten zu vervollkommen u. das Verdunsten der Lösungsm. zu verzögern. (Seifensieder-Ztg. 63. 179—80. 201. 4/3. 1936.) NEU.

**Harold Moore**, *Laboratoriums-Vakuumdestillationseinheit und Laboratoriums-Siebenstufen-Gegenstromapparat*. Kurzer Hinweis auf eine Laboratoriums-Vakuumdest.-anlage, die aus einem Vierliterkolben mit einer 18" hohen, elektr. heizbaren Fraktionierkolonne besteht u. auf eine Laboratoriumsgegenstromapparat, in der zwei Fl., z. B. Öl + Lösungsm., mit einer rotierenden Pumpe gemischt werden u. dann tangential in ein Trennungsgefaß eintreten. (J. Instn. Petrol. Technologists 21. 993—94. Dez. 1935.) WALTHER.

**Ladislav Fejlek**, *Einfache Apparatur zur Bestimmung des Teers im Generatorgas*. Der Teer wird mitsamt dem W.-Dampf in einem mit W. gekühlten Fraktionierkolben kondensiert. Die nichtkondensierten Teile werden von einem im Hals des Kolbens eingelegten Wattefilter zurückgehalten. Die zurückbleibende Gasfeuchtigkeit wird in einem CaCl<sub>2</sub>-Rohr absorbiert. Aus dem im Kolben u. in der Filterwatte befindlichen Teer-W.-Gemisch wird das W. durch Xyloldest., der Teer aus der Differenz bestimmt. Soll auch die Elementaranalyse ausgeführt werden, so ersetzt man die Watte durch Asbest. Zur Best. der leichtflüchtigen Bestandteile kann hinter das CaCl<sub>2</sub>-Rohr ein Gefäß mit A-Kohle eingelegt werden. (Skláfské Rozhledy 13. 9—10. 1936.) SCHÖNF.

**F. Perna**, *Beitrag zur Bestimmung des Elementarschwefels in der Gasreinigungsmasse*. Für die Best. des reinen Elementar-S in der Reinigungsmasse wird folgende Methode vorgeschlagen: Man läßt die M. 24—48 Stdn. an der Luft austrocknen u. siebt sie dann durch ein Sieb mit 225 Maschen/qcm durch. 4 g werden dann mit CS<sub>2</sub> im Soxhlet extrahiert (der Kolben wird vor der Extraktion gewogen). Der Extrakt wird 2 mal über je 2 g Carbo animalis im GOOCH-Tiegel filtriert. (Die Kohle wird zuvor mit CS<sub>2</sub> erschöpfend ausgewaschen usw.). Das Filtrat wird im Soxhletkolben abdestilliert, bei 80° 1/2 Stde. getrocknet u. gewogen. Die Best. des Rein-S durch Oxydation mit rauchender HNO<sub>3</sub> liefert genaue Ergebnisse. (Plyn a Voda 16. 1—4. 1936.) SCHÖNFELD.

**K. M. Watson, E. F. Nelson und George B. Murphy**, *Kennzeichnung von Erdölfractionen*. Der U.O.P.- (Universal Oil Products Co.)-Kennzeichnungsfaktor, d. h. das Verhältnis der Kubikwurzel aus dem mittleren Kp. in ° Rankine zum spezif. Gewicht bei 60° F (vgl. C. 1933. II. 2616) wird in Diagrammen in Zusammenhang gebracht mit dem Mol.-Gew., dem Anilinpunkt, der Viscosität bei 220° F, dem Viscositätsindex usw. Danach lassen sich aus je zwei Bestst., z. B. spezif. Gewicht u. Viscosität bei 210° F, die anderen physikal. Eigg. annähernd ermitteln. (Ind. Engng. Chem. 27. 1460—64. Dez. 1935.) WALTHER.

**W. J. Gooderham**, *Analyse von Benzol*. Zur Analyse von Bzl. dient eine genaue Fraktionierung (vgl. DUFTON, J. Soc. chem. Ind., Chem. & Ind. 38 [1919]. Trans. 45) u. ein etwas abgeändertes MANNING-SHEPHERD-Verf. zur Best. der gesätt., ungesätt. u. arom. KW-stoffe (vgl. C. 1932. II. 1564). (J. Soc. chem. Ind., Chem. & Ind. 54. Trans. 297—301. 1935.) WALTHER.

**F. J. Slee**, *Laboratoriumsprüfungen von Schmiermitteln*. Übersicht. (J. Soc. chem. Ind., Chem. & Ind. 54. 809—14. 1935.) WALTHER.

**Guy Barr**, *Beziehung zwischen Redwoodsekunden und kinematischer Viscosität*. Es wird festgestellt, daß die Beziehung zwischen REDWOOD-sek. u. kinemat. Viscosität nicht durch eine gerade Linie dargestellt werden kann. Vielmehr wird aus Messungen an einem als Standard angenommenen REDWOOD-Viscosimeter unter Zuhilfenahme von theoret. Überlegungen über die COUETTESche Korrektur die Formel:  $v/T = A - B/T \cdot (l \cdot f)$  aufgestellt, worin  $A = 0,264$ ,  $B = 1,89$  u.  $f = 0,0644 \cdot 10^{-(87,5/T)}$  bedeutet. Diese Gleichung gilt bis herunter zu 40 sec Redwood. (J. Instn. Petrol. Technologists 22. 1—10. Jan. 1936.) WALTHER.

**F. H. Garner, W. E. J. Broom und J. L. Taylor**, *Redwood- und kinematische Zähigkeit bei 70, 140 und 200° F.* Es wurde die Viscosität verschiedener Öle in einem REDWOOD-Viscosimeter u. einem U-Rohrviscosimeter bei 70, 140 u. 200° F bestimmt. Es zeigt sich, daß sich für die verschiedenen Tempp. verschiedene Umrechnungsgleichungen ergeben. Die Abweichungen der Umrechnung bei den verschiedenen Tempp. ergeben für die gleiche kinemat. Viscosität Abweichungen bis zu 2,5%. (J. Instn. Petrol. Technologists 22. 11—20. Jan. 1936.) WALTHER.

—, *I.P.T.-Viscositätsumrechnungstabellen für Centistok und Redwoodsekunden bei 70, 140 und 200° F.* (J. Instn. Petrol. Technologists 22. 21—22. Jan. 1936.) WALTHER.

**W. E. J. Broom**, *Durch unvollständiges Trocknen hervorgerufene Fehler im U-Rohrviscosimeter*. Es wird in zwei verschiedenen Viscosimetern festgestellt, welcher Fehler entsteht, wenn die obere Kugel eines U-Rohrviscosimeters vor der Messung nicht trocken ist. Dieser Fehler steigt bei gleichwertigen Viscosimetern mit steigendem Durchmesser u. hängt von der Viscosität kaum ab. (J. Instn. Petrol. Technologists 22. 23—26. Jan. 1936.) WALTHER.

**E. S. L. Beale und P. Docksey**, *Das „Ball- und Bucket“-Viscosimeter*. Das Kugelfallviscosimeter wird dahin abgeändert, daß die Kugel festgehalten wird u. daß man das Öl enthaltende Rohr („Bucket“) heruntersinken läßt. Die für eine bestimmte Fallhöhe erforderliche Fallzeit wird gemessen. (J. Instn. Petrol. Technologists 22. 42—48. Jan. 1936.) WALTHER.

**Alfred Staribacher**, Wien, *Carburierung von Generatorgas durch Einführen von Schwerölen in Sauggasgeneratoren* mit Abwärtszug, dad. gek., daß das Schweröl außerhalb des Generators zerstäubt oder vernebelt u. mit einem O<sub>2</sub>-freien bzw. -armen Schutzgas (W.-Dampf, Auspuffgas, Generatorgas u. dgl.) gemischt wird, worauf das Gemisch in die Grenzzone zwischen Red.- u. Oxydationszone des Generators eingeblasen oder eingesaugt wird. — Ein Spritzvergaser steht mit Regelorganen (Drosselklappen) in Verb., die zur Einleitung u. Unterbrechung der Carburierung, sowie zur Regelung des Mischungsverhältnisses zwischen Schweröl u. Schutzgas dienen. (Oe. P. 144 886 vom 1/12. 1934, ausg. 25/1. 1936.) HAUSWALD.

**Alphonse Kemp**, Luxemburg, *Gleichzeitige Erzeugung von Kohlendioxid und Kohlenwasserstoffgasen in Gaserzeugungsöfen*. Um eine volle Ausnutzung der Gaserzeugungsöfen während der verschiedenen Betriebsschwankungen zu erzielen, wird in einem Teil der Öfen Kohlendioxid erzeugt, während in dem anderen durch Erhitzen von dolomit. Kalk CO<sub>2</sub> erzeugt wird, die bei sehr hohen Tempp. über den Graphit oder den glühenden Koks der Kohlendioxidöfen geführt wird. CO<sub>2</sub> wird in jeweils gewünschter Menge mit oder ohne Zusatz von W.-Dampf in die Gaserzeugungsöfen eingeführt, wobei eine Entgraphitierung stattfindet u. eine Gasmischung von gewünschtem Heizwert erhalten wird. (F. P. 792 247 vom 3/7. 1935, ausg. 26/12. 1935. Luxemb. Prior. 7/7. 1934.) HAUSWALD.

**Universal Oil Products Co.**, South Dakota, übert. von: **Gustav Egloff**, Chicago, Ill., V. St. A., *Druckhydrierung von Kohlenwasserstoffölen*. KW-stoffe werden in Dampfform bei Tempp. von ca. 205—760° u. unter Drucken von 5,25—210 at, darüber oder darunter, in Ggw. eines fein verteilten Alkali- oder Erdalkalihydrids (Na, K, Ca, Sr, Ba, Mg, ferner auch Zn, Al, Fe, Sn, sowie deren Legierungen u. Amalgame, im allgemeinen Metalle mit höherem Potential als H<sub>2</sub>) mit W.-Dampf, gegebenenfalls unter Zusatz von H<sub>2</sub> oder solchen enthaltenden Gasen, behandelt. Zwischen W.-Dampf u. Hydrid findet Umsetzung statt, der dabei gebildete H<sub>2</sub> übt eine hydrierende Wrkg. auf die ungesätt. Anteile u. den S in den KW-stoffölen aus, die noch durch den katalyt. Einfluß des gleichfalls gebildeten Oxyds beschleunigt wird. (A. P. 1 950 721 vom 10/2. 1930, ausg. 13/3. 1934.) PROBST.

**N. V. de Bataafsche Petroleum Mij.**, Holland, *Behandlung von Mischungen aus freien Säuren und sauren Alkylestern*. Solche Mischungen, wie sie z. B. durch

Absorption von *Olefinen* mit mindestens 5 C-Atomen (z. B. *Crackfraktionen* vom Kp. 160—220° u. Br-Zahl 94) in mehrbas. Säuren, vor allem H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, erhältlich sind, werden durch Lösungsm. für die freie Säure wie W. oder wss. A. von dieser befreit, worauf aus der verbleibenden Estermischung die sauren Ester durch eine weitere Menge W. abgetrennt werden können. Zur Entfernung der Säure verwendet man zweckmäßig Mittel, die nicht mehr als 20%<sub>0</sub> vorteilhaft 10—20%<sub>0</sub> der Ausgangsmischung an W. enthalten u. mit dieser noch keine homogene Phase bilden können. (F. P. 791 965 vom 2/7. 1935, ausg. 20/12. 1935. Holl. Priorr. vom 3/7. 1934 u. 1/4. 1935.) DONAT.

**N. V. de Bataafsche Petroleum Mij.**, Holland, *Oxydation von Mercaptanen* (I). Diese werden durch O<sub>2</sub>-haltige Gase, vor allem Luft, in Ggw. eines Katalysators, z. B. eines Metalls wie Cu, Pb, Fe, Cr, Ni, Mn, Ag, Pt oder entsprechender Oxyde, oxydiert. Man arbeitet zweckmäßig bei Temp. zwischen 80 u. 150° u. erhöhtem Druck, z. B. einem O<sub>2</sub>-Teildruck nicht unter  $\frac{1}{10}$  at im Gegenstrom. — 4,54 l einer *Pentan-Amylen*-Fraktion mit 0,30%<sub>0</sub> S in Form von I (z. B. einer *Crackfraktion*) werden in einem Cu-Gefäß mit 0,076 m Durchmesser u. 1,52 m Höhe bei 125° u. 17,5 at während 1 Stde. Blase für Blase mit Luft behandelt, wobei die Konz. an I auf 0,004%<sub>0</sub> sinkt. Durch fraktionierte Dest. kann der oxydierte Anteil entfernt werden. Eine Zeichnung erläutert den verwendeten App. (F. P. 792 586 vom 11/7. 1935, ausg. 6/1. 1936. A. Prior. 14/7. 1934.) DONAT.

**N. V. de Bataafsche Petroleum Maatschappij**, te s'Gravenhage, *Behandlung von Kohlenwasserstoffdämpfen mit basisch reagierenden Stoffen*. KW-stoffdämpfe werden mit einer Suspension von Naphthenseifen, bas. reagierenden Stoffen, insbesondere von Natronkalk in Maschinenöl, derart gewaschen, daß keine Kondensation der KW-stoffdämpfe erfolgt. Die Regenerierung der Waschlfl. erfolgt entweder durch Wäsche mit 50%<sub>0</sub>ig. NaOH oder einfach durch Abziehen des durch Neubldg. von Naphthenseifen während der Raffination entstehenden Überschusses der Waschlfl. (Holl. P. 36 230 vom 17/12. 1931, ausg. 16/9. 1935.) JÜ. SCHMIDT.

**Texas Comp.**, New York, N. Y., übert. von: **William B. Logan**, White Plains, N. Y., V. St. A., *Neutralisierung von sauren Kohlenwasserstoffölen*. Organ. Säuren, wie Naphthensäuren enthaltende Erdöle, insbesondere Schmierölfractionen, werden nach Zusatz von konz. NaOH oder Soda unter Druck u. turbulenter Strömung auf 300° oder mehr erhitzt, u. darauf ohne Abscheidung des W. im Vakuum in einer oberen Zone eines Fraktionierturmes fraktioniert. Aus den nicht verdampften Anteilen werden in der unteren Zone des Fraktionierturmes mit W.-Dampf Schmierölfractionen abgetrieben, die in einer Seitenstromkolonne von W. befreit werden. (A. P. 1 998 765 vom 8/10. 1931, ausg. 23/4. 1935.) JÜ. SCHMIDT.

**I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges.**, Deutschland, *Zerlegen von Kohlenwasserstoffgemischen*. Paraffin- u. asphaltartige KW-stoffe werden durch Extraktion mit verflüssigtem Propan vom Asphalt befreit, darauf mit Propan in zwei Fraktionen zerlegt; wenigstens eine der Fraktionen wird entparaffiniert. (F. P. 790 615 vom 28/5. 1935, ausg. 25/11. 1935. D. Prior. 21/6. 1934.) JÜ. SCHMIDT.

**Standard Oil Development Co.**, Linden, New Jersey, und Wilmington, Delaware, V. St. A., *Oxydation fester Kohlenwasserstoffe*. Man erhält aus *Säuren, Aldehyden, Ketonen u. Alkoholen* bestehende Oxydationsprodd. von Weichparaffinen, besonders von *Vaseline*, wenn man vor der Oxydation vermittels Luft die *Vaseline* zuerst durch Extraktion mit geeigneten Lösungsm., z. B. KW-stoffen, chlorierten KW-stoffen, Alkoholen, Ketonen oder Estern, ölfrei macht u. darauf gegebenenfalls unter vermindertem Druck dest. — Z. B. wird *Vaseline* vom F. 18° F 5 Stdn. mit dem 5-fachen an *Äthylenchlorid* gemischt. Darauf wird filtriert u. nochmals mit frischem Lösungsm. gewaschen. Darauf wird je 1 Teil unter 40 mm Hg, 200 mm Hg u. bei gewöhnlichem Druck dest. u. bei 300° F mit Luft geblasen. Das Oxydationsprod. des Destillats der 1. Fraktion hat eine SZ. von 32 u. eine VZ. von 104, das der 2. Fraktion die SZ. 33 u. die VZ. 119 u. das der 3. Fraktion die SZ. 38,5 u. die VZ. 154. (E. P. 434 311 vom 12/10. 1934, ausg. 26/9. 1935. A. Prior. 10/11. 1933.) EBEN.

[russ.] **Iwan Wassiljewitsch Schmanenkow**, Schwefel im Koks u. die Methoden seiner Entfernung. Moskau-Leningrad: Onti 1936. (32 S.) Rbl. 1.50.

**Spektraluntersuchung des Verbrennungsvorganges**. Zur Umsetzung in technischen Flammen. Von Georg Beck. — Verbrennung im Dieselmotor. Von Christian Erichsen. Berlin: VDI-Verl. 1936. (31 S.) 4<sup>o</sup>. = Forschungsheft [Forschungsarbeiten auf d. Gebiete d. Ingenieurwesens]. 377. M. 5.—; f. VDI-Mitgl. M. 4.50. Ist gleichzeitig Beilage zu: *Forschung auf d. Gebiete d. Ingenieurwesens*. Ausg. B. Bd. 7, März-April 1936.

## XX. Sprengstoffe. Zündwaren. Gasschutz.

**Chao-Lun Tseng** und **T. C. Lin**, *Die Herstellung explosiver Substanzen im Laboratorium*. I. *Die Herstellung von Tetryl*. Die Vorschriften von LANGENSCHIEDT (C. 1913. I. 803) u. VAN DUIN (C. 1917. II. 805. 1921. IV. 544) werden im Hinblick auf die laboratoriumsmäßige Darst. von Tetryl einer vergleichenden Prüfung unterzogen. Das Verf. nach VAN DUIN ist bei etwas höherer Ausbeute leichter durchführbar, so daß ihm der Vorzug zukommt. Der Reinheitsgrad des Dimethylanilins beeinflußt Ausbeute u. Reinheit des Tetryls nur wenig. (J. chem. Engng. China 2. 128—32. Dez. 1935. Department of Chemistry, the National Univ. of Peking.) F. BECKER.

**Jean Desmaroux**, **Robert Vandoni** und **Thérèse Petitpas**, *Die Absorption von Cyclopentanon durch Nitrocellulose*. Vff. verfolgen die Aufnahme von Cyclopentanon durch Nitrocellulose verschiedenen N-Geh. 1. in fl. u. 2. in dampfförmigem Medium. 1. Eine bestimmte Menge Nitrocellulose wird in gesätt. KW-stoff mit wechselndem Geh. an Cyclopentanon verteilt; die Änderung der Cyclopentanonkonz. nach 1-monatiger Einwirkungsdauer bei 40° wird ermittelt. Die molekulare Konz. des Cyclopentanons in der Nitrocellulose wird auf dessen Aktivität im KW-stoff bezogen, so daß die Angaben unabhängig vom Lösungsm. werden. 2. (Vgl. C. 1936. I. 940.) Die Nitrocellulosen werden dem Dampf von Ricinusöl-Cyclopentanonlsgg. verschiedener Konz. ausgesetzt. Messung des aufgenommenen Cyclopentanons durch Best. der Gewichtszunahme der Nitrocellulose. — Es zeigt sich, daß der N-Geh. der Nitrocellulose keinen Einfluß auf die Absorption hat. Das Cyclopentanon bildet mit der Nitrocellulose keine ideale Lsg. Bei Absorption aus der Dampfphase ist die einer bestimmten Aktivität entsprechende Ketonz. in der Nitrocellulose geringer als bei der Aufnahme aus fl. Medium; dies ist wahrscheinlich auf eine gewisse Quellwrkg. des KW-stoffs, die die Gelatinierung erleichtert, zurückzuführen. (C. R. hebd. Séances Acad. Sci. 201. 1392 bis 1393. 23/12. 1935.) F. BECKER.

**Western Cartridge Co.**, East Alton, Ill., übert. von: **Fredrich Olsen**, **Gorden C. Tibbitts** und **Edward B. W. Kerone**, Alton, Ill., V. St. A., *Herstellung von rauchlosem Schießpulver*. Die Nitrocelluloselsg. wird mit einem Überschuß eines nichtlösenden Mittels in Ggw. eines Schutzkoll. behandelt u. die Fl. dann abgetrennt. Zur Gewinnung kugeligter Schießpulverkörner wird Nitrocellulose in Ggw. von Dinitrotoluol oder Nitroglycerin oder eines Stabilisierungsmittels, wie Diphenylamin, gel. u. entsprechend behandelt. Die Nitrocellulose kann auch in einem Gemisch eines Lösungsm. u. eines Nichtlösers, z. B. Äthylacetat, u. W. gel. werden u. die Ausfällung durch Dest. des Lösungsm. erfolgen. Zur Neutralisation wird CaCO<sub>3</sub>, als Schutzkoll. wird Stärke, z. B. Getreidestärke oder Gummi arabicum, Dextrin, Bentonit verwendet. Die Vorr. ist beschrieben. (A. P. 2 027 114 vom 12/3. 1932, ausg. 7/1. 1936.) HOLZAMER.

**E. I. du Pont de Nemours & Co.**, Wilmington, Del., V. St. A., *Herstellung von Nitrocellulose*. Zur Verhinderung der „Kornbildung“ der Nitrocellulose wird die durch die Schleuder, die zur Trennung des Nitroprod. von der Säure dient, geleitete Luft auf einen Feuchtigkeitsgeh. von nicht über 5 Teile W. im Kubikfuß gehalten. Anstatt Luft kann auch CO<sub>2</sub> verwendet werden. (E. P. 440 203 vom 21/6. 1934, ausg. 23/1. 1936. A. Prior. 21/6. 1933.) HOLZAMER.

**Diedrich Haack** und **Richard Schmidt**, Deutschland, *Stoff- und Schutzüberzugsmaterial gegen Gift- und Kampfgase*, bestehend aus einer Kautschukschicht, die gegen Gift- u. Kampfgase widerstandsfähig ist, deren Außenseite mit einer feuerfesten Kieselschicht bedeckt ist; gegebenenfalls ist zwischen beiden Schichten ein Metallmaschendrahtgewebe eingelegt. Die Kieselschicht kann auch noch mit einem feuerfesten Material, wie Al<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>3</sub> imprägniert sein. — Zeichnung. (F. P. 787 419 vom 15/3. 1935, ausg. 23/9. 1935. D. Prior. 16/3. 1934.) M. F. MÜLLER.

**Walt. W. Wilm** et **A. Chaplet**, *Gaz de guerre et guerre des Gaz*. Paris: Publ. Papyrus 1936. (142 S.) 10 fr.

## XXI. Leder. Gerbstoffe.

**E. Ja. Winetzkaja**, *Hydratation von Gelatine und Kollagen*. Die integrale Quellungswärme  $Q = q_0/a$  ( $a$  = Gewicht in Gramm,  $q_0$  = auf 1 g bezogene Wärmemenge) von Gelatine u. Kollagen wurde als Funktion der W.-Absorption bestimmt. Indem die Wärmeentw. bei der Quellung als die wahre Hydratationswärme angenommen

wurde, ist in erster Annäherung die Hydratationsgröße von 1 g Eiweiß bestimmt worden. 1 g trockene Gelatine bindet mit Wärmeentw. 0,42 g H<sub>2</sub>O, 1 g trockenen Kollagen 0,52 g H<sub>2</sub>O. Aus den Kurven  $Q = f(i)$  folgt, daß die Hydratationswärme von Kollagen größer ist als die der Gelatine, bezogen auf die gleiche Menge gebundenen H<sub>2</sub>O. Untersucht wurde die Abhängigkeit der Hydratation von Gelatine u. Kollagen vom p<sub>H</sub> des Mediums. Die wahre Hydratationswärme von Gelatine u. Kollagen bleibt konstant bei Änderung des p<sub>H</sub> im Prozeß der Quellung. Die Neutralisationswärme des hydratisierten Gelatinegels liefert Werte bis 0,5 cal. Bestimmt wurde der Quellungsgrad von Gelatine u. Kollagen bei verschiedenem p<sub>H</sub> innerhalb der Periode der Wärmeentw. Die Gegenüberstellung der Werte für die Quellungsstufe mit den Werten der Hydratationsgröße bei verschiedenem p<sub>H</sub> zeigt, daß während die Quellungskurven der Kurve von LOEB (Die Eiweißkörper; 1924) entsprechen, die Hydratation ihren konstanten Wert beibehält. Daraus folgt, daß die Quellung von Eiweiß in Säuren u. Basen der summar. Effekt einiger Erscheinungen ist, u. zwar 1. der wahren Hydratation, begleitet von einer Wärmeentw., u. 2. der Durchdringung des W., verursacht durch andere Kräfte. Untersucht wurde die Hydratation u. Entwässerung von Gelatine u. Kollagen in W.-Dampf bei hohem Vakuum. Bei der Hydratation werden unter diesen Bedingungen von 1 g Gelatine 0,32 g H<sub>2</sub>O absorbiert, entsprechend dem Freiwerden der gesamten Wärmemenge, minus eines Restes von 1,5 cal. Bei der Entwässerung unter gleichen Bedingungen über P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> findet prakt. innerhalb 6 Stdn. Verlust des gesamten W. statt. Die Entwässerung der Gelatine ist demnach ein reversibler Prozeß mit der charakterist. Erscheinung der Hysteresis. Unter denselben Bedingungen nimmt 1 g Kollagen in 11 Stdn. 0,458 g H<sub>2</sub>O auf, bei der Entwässerung 0,04 g. Die Entwässerung von Kollagen ist also nicht reversibel, die Hysteresiserscheinung noch stärker ausgeprägt. Tensitomet. wurden die Dampfdruckkurve der Hydratation u. Dehydratation von Gelatine im Vakuum 10<sup>-3</sup> (30°) bestimmt. In erster Annäherung beträgt die Hydratationsgröße pro 1 g Eiweiß 0,42 g H<sub>2</sub>O, entsprechend dem calorimetr. festgestellten Wert. (Zentr. wiss. Forsch.-Inst. Leder-Ind. Gesammelte Arb. [russ.] 1934. Nr. 2. 77—91.) SCHÖNF.

**M. S. Luxemburg und Knjasew**, *Feststellung der Bedingungen zur dauernden Aufbewahrung von Schaffellen*. Konservierungsvers. von Schaffellen mit NaCl u. NaCl + 2% p-Dichlorbenzol. Günstigste Ergebnisse bei Mitanderwendung von p-Dichlorbenzol. (Zentr. wiss. Forsch.-Inst. Leder-Ind. Gesammelte Arb. [russ.] 1934. Nr. 3. 77—86.) SCHÖNF.

**K. A. Krassnow**, *Ausarbeitung einer neuen Variante der beschleunigten Pickelchrommethode zur Herstellung von Schaffpelzwerk*. Nach Wässern, Waschen in der Trommel usw. wird bei 25° in der Trommel das Pickeln während 12—24 Stdn. vorgenommen (Rezeptur: bis 3 Teile H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, 17,5 Teile NaCl, 350 Teile H<sub>2</sub>O — vom Gewicht der vorbehandelten Felle). Hierauf wird das Fell in NaCl-Lsg. derselben Konz. gewaschen (30 Min., 28—30°, bei einem Fl.-Koeff. von 3,5), abgepreßt u. mit 1,75% Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> + 4% NaCl + 350% H<sub>2</sub>O gegerbt. Es folgt das Entfetten mit Bzn. in der Trommel. Nach Abpressen wird neutralisiert u. gewaschen (350% H<sub>2</sub>O, 1% Hypo-sulfit oder Dicarbonat). — Färbungsrezepte. (Zentr. wiss. Forsch.-Inst. Leder-Ind. Gesammelte Arb. [russ.] 1934. Nr. 2. 52—55.) SCHÖNFELD.

**W. G. Babakina und K. S. Kutukowa**, *Ermittlung von Methoden zur Bekämpfung von Salzflecken auf Kalbfellen*. Auf Grund zahlreicher Beobachtungen konnten bestimmte Beziehungen zwischen den äußeren Merkmalen der Salzflecke in der Infektions-tiefe des Felles festgestellt werden. Die Salzflecke lassen sich in 3 Arten teilen: Zur ersten Art gehören tiefbraune regelmäßig abgerundete Flecke mit eingefallenem Zentrum. Die zweite Art ist rotbraun bis braun; diese Flecke dringen meist nicht unter 1/2 der Retikularschicht ein u. rufen dort ähnliche Änderungen hervor, wie die Salzflecke erster Art, welche den größten Schaden verursachen. Die dritte Art ist hellgelb bis rostgelb, oberflächlich u. dringt nicht tiefer als bis zum Unterhautzellgewebe; sie sind ohne Einfluß auf die Beschaffenheit der Fertigware. Die mikrobiol. Unters. der Salz-flecke (Feststellung der Existenz von Salzflecken, welche frei von Mikroben sind, Nicht-auffindung von einer spez. Mikroflora, welche Salzflecke erzeugen würde, mangelnde Infektionsfähigkeit der Salzflecke) ergab keine Anhaltspunkte dafür, den Ursprung der Salzflecke der Tätigkeit von Mikroorganismen zuzuschreiben. An den befallenen Stellen lassen sich folgende, für die Salzflecke charakterist. Gewebsänderungen beobachten: Die Kollagenfasern quellen, ändern ihre Struktur u. erscheinen gewissermaßen verschmolzen; die Infektionsstelle färbt sich basophil; an den Rändern der Salzflecke verbleiben Kerne von Bindegewebszellen erhalten, während sie außerhalb der Flecke fehlen; im befallenen Gewebe scheidet sich ein amorpher, körniger Nd. ab,

der das Gewebe brüchig u. hart macht; das befallene Gewebe zeigt positive Rk. auf Ca u. Fe<sup>+++</sup>, negative Rk. auf Fettsäuren u. Hämoglobinderivv. Charakterist. Eigentümlichkeiten der Salzflecke sind 1. bevorzugte Infektion von mit Bindegewebskernelementen reichen Stellen u. tiefgreifende physikochem. Veränderungen der befallenen Stellen u. ihrer Umgebung, welche durch Änderung der Kollagenfasern u. Fixation des Gewebes in Erscheinung treten. Das beste Vorbeugungs-(Denaturierungs-)Mittel zur Konservierung des auf nassem Wege gesalzten Kalbfelles ist ein Zusatz eines Gemisches von 3% Soda u. 2% p-Dichlorbenzol zum Salz. Neben der Denaturierung des Salzes ist rechtzeitige Aufbewahrung der Rohfelle in Kühlräumen (bis +10°) von Wichtigkeit. In mit reinem NaCl konservierten Fellen entstanden keine Salzflecke. (Zentr. wiss. Forsch.-Inst. Leder-Ind. Gesammelte Arb. [russ.] 1934. Nr. 4. 75—97.) SCHÖNF.

**E. K. Moore**, *Untersuchung über Fettflecken im Leder. VII. Vergleichsuntersuchungen von Lösungsmitteln über die Fähigkeit, Fettflecken zu entfernen.* (Vf. vgl. C. 1935. II. 3471.) Vf. bringt eine ganz ausführliche Zusammenstellung der Eigg. zahlreicher Lösungsm. (Dest.-Prodd. des Petroleums, chlorhaltige KW-stoffe, Benzolderivv., Ester, Alkohole, Terpentin u. andere Stoffe); insbesondere macht er genaue Angaben über Entflammung u. Explosion, sowie über die Giftigkeit obiger Stoffe. Außerdem hat Vf. den Einfluß verschiedener Stoffe (Alkohole, Petroleum, Aceton, Dioxan, Pyridin u. a. m.) auf Leder, welches keine Fettflecken enthielt, geprüft u. gefunden, daß nach Behandlung mit diesen Stoffen die Leder dunkler u. zum Teil auch härter werden. In ausgedehntem Maße hat er den Einfluß der zuerst genannten Stoffe auf die Entfernung der Fettflecken im Leder durch verschiedene Behandlungen. (Abbürsten mit den Mitteln oder Hineintauchen) untersucht u. geprüft, ob u. in welchem Maße die Lösungsm. dem behandelten Leder andere Eigg. (z. B. Geruch) verleihen. Infolge der Fülle des Materials müssen Einzelheiten im Original nachgelesen werden. (J. Amer. Leather Chemists Ass. 31. 4—32. Jan. 1936. Cincinnati, Universität.) MECKE.

**B. Poljak**, *Die hygroskopischen Eigenschaften von vegetabilisch gegerbtem Sohlleder und Brandsohlfachleder.* Durch Stehenlassen von lohgarem Leder über den gesätt. Salzsgg. bis zur Gewichtskonstanz wurden die Dampfspannungsisothermen der Leder bei 20° ermittelt. Die Isothermen haben S-Gestalt, was das Leder als quellendes Gel kennzeichnet. Auf Grund dieser Isothermen ist das Leder bei relativer Feuchtigkeit von 76% u. nicht unter 52% zu lagern. Zur Erzeugung einer konstanten Luftatmosphäre ist die Verwendung von gesätt. Salzsgg. zweckmäßig. (Leder- u. Schuhwarenind. d. S.S.S.R. [russ.: Koshewenno-obuwnaja Promyschlennost S.S.S.R.] 13. 94 bis 98.) SCHÖNFELD.

**A. E. Schapiro**, *Gewinnung von schwarzem Samleder aus Kalbsfellen.* Über Farben u. Zurichten. (Leder- u. Schuhwarenind. d. S. S. S. R. [russ.: Koshewenno-obuwnaja Promyschlennost S. S. S. R.] 14. 46—48. 1935.) SCHÖNFELD.

**G. A. Metlitzkaja** und **B. J. Zuckerman**, *Schwarzfärben von fettgegerbtem Wildleder.* Es werden die Bedingungen für das Färben von Wildleder mit einigen Farbstoffen untersucht, insbesondere mit „Kampesch“. Auch einige pflanzliche Farbstoffe wurden untersucht u. für die Färbung von Wildleder als brauchbar angegeben, so Maulbeerbaum-, Gelbbaum- u. andere Extrakte. (Zentr. wiss. Forsch.-Inst. Leder-Ind. Gesammelte Arb. [russ.] 1934. Nr. 6. 216—225.) SCHACHOWSKOY.

**B. J. Zuckerman** und **R. A. Metlitzkaja**, *Einfluß des pH der Farbenlösungen beim Färben von Leder mit sauren und substantiven Farbstoffen.* Die pH-Messung mittels Wasserstoffelektrode kann wegen der Adsorption der Farbstoffe durch Pt- u. Pd-Schwarz mit Ausnahme stark verd. Lsgg. nicht vorgenommen werden. Die Sb-Elektrode kommt nur für orientierende Messungen innerhalb  $pH = 2-6$  in Betracht. Richtige Resultate erhält man nur mit der Glaselektrode. Adsorption der Farbstoffe: Die Farbstofflg. (1 g/l) wird mit HCO<sub>2</sub>H oder NH<sub>3</sub> auf  $pH = 2-8$  eingestellt. 1 g Leder wird bei 45° in der Trommel gewaschen, das W. abgesogen u. 1 Stde. bei 60° mit der Farbstofflg. (6%) stehen gelassen. Im Filtrat wird colorimetr. die Farbstoffmenge bestimmt. Geprüft wurde das Verh. der sauren Farbstoffe: „Orange PB“, C<sub>16</sub>H<sub>11</sub>N<sub>3</sub>O<sub>4</sub>SNa + 5 H<sub>2</sub>O (Azofarbstoff aus 1 Mol. Sulfanilsäure u. 1 Mol. β-Naphthol), „Metanilgelb“, C<sub>18</sub>H<sub>14</sub>N<sub>3</sub>O<sub>3</sub>SNa (aus 1 Mol. Metanilsäure + 1 Mol. Diphenylamin), Naphtholblauschwarz ATIOB, C<sub>22</sub>H<sub>14</sub>N<sub>6</sub>O<sub>3</sub>S<sub>2</sub>Na<sub>3</sub> (aus 1 Mol. p-Nitranilin + 1 Mol. H-Säure, hierauf + 1 Mol. diazotiertem Anilin), „Echt schwarz ATNS“, C<sub>20</sub>H<sub>11</sub>N<sub>2</sub>O<sub>10</sub>S<sub>2</sub>Na<sub>3</sub> (1 Mol. Naphthionsäure + 1 Mol. R-Säure), „Anthracenbraun ATR“, C<sub>12</sub>H<sub>10</sub>N<sub>6</sub>O<sub>8</sub>S (1 Mol. Pikraminsäure + m-Phenylendiaminsulfosäure), sowie der substantiven Farbstoffe: „Anil-



schwarz E extra“,  $C_{35}H_{27}N_9O_7S_2Na_2$  (tetrazotiertes Benzidin + H-Säure + Anilin + m-Toluylendiamin), „Anilblau RW“,  $C_{24}H_{25}N_5O_{10}S_2Na_2$  (1 Mol. tetrazotiertes Dianisidin + 1 Mol. 1-Amino-8-naphthol-2,4-disulfosäure + 1 Mol.  $\beta$ -Naphthol), „Anilcatechin“, „Anilbraun DSG“,  $C_{18}H_{15}N_6O_2SN_2$  (1 Mol. Aminoazobenzolsulfosäure + 1 Mol. m-Phenylendiamin), „Anilbraun M“,  $C_{29}H_{19}N_6O_2SN_2$  (1 Mol. tetrazotiertes Benzidin + 1 Mol. Salicylsäure + 1 Mol. 2-Amino-5-naphthol-6-sulfosäure). Die Adsorption der sauren Farbstoffe, ausgenommen Anthracenbraun, nimmt zu mit sinkendem  $p_H$ ; sie ist am größten bei  $p_H = 3-4$ . Anthracenbraun hat ein Adsorptionsmaximum bei  $p_H$  ca. 7, während der Farbstoff selbst das  $p_H = 4,11$  hat. Anders verhalten sich die substantiven Farbstoffe. Die Menge des adsorbierten Farbstoffes hängt ab vom Verhältnis Farblsg.-Vol.: Gewicht des Materials. Ist dieses Verhältnis groß, so bleibt ein großer Teil des Farbstoffes in Lsg., während bei kleinerem Koeff. der Farbstoff voller ausgezogen wird. Mit Ausnahme von Anilblau RW sinkt die Adsorption der Farbstoffe mit sinkendem  $p_H$ ; die Adsorptionskurven sind den Kurven der sauren Farbstoffe entgegengesetzt. Die Adsorption sinkt scharf unterhalb  $p_H = 7$ . Die Echtheit der Färbung mit sauren Farbstoffen ändert sich wenig mit dem  $p_H$  des Mediums. Die Echtheit der Färbung mit substantiven Farbstoffen verbessert sich etwas bei  $p_H$ -Erhöhung. Saure u. substantive Farbstoffe zeigen mit wenigen Ausnahmen ein alkal.  $p_H$ ; bas. Farbstoffe (Bismarckbraun, Chrysoidin) saure  $p_H$ -Werte. (Zentr. wiss. Forsch.-Inst. Leder-Ind. Gesammelte Arb. [russ.] 1934. Nr. 2. 56—66.) SCHÖNFELD.

P. Pawlowitsch, *Physikalisch-chemische Grundlagen der Kunstlederfabrikation*. Die mechan. Unters. verschiedener Fasern ergeben, daß die tier. Fasern (Seide, Schafwolle) die größte Elastizität u. Plastizität besitzen; als Grundstoffe der Kunstlederherzeugung sollten deshalb tier. Fasern verwendet werden. Es wird darauf hingewiesen, daß beim Verleimen der Fasern Klebstoff u. Fasern gleichmäßige Ladung besitzen müssen. (Leder- u. Schuhwarenind. d. S.S.S.R. [russ.: Koshewenno-obuwnaja Promschlennost S.S.S.R.] 13. 545—47.) SCHÖNFELD.

D. Berenstein und N. Sotowa, *Untersuchung der Methoden zur Fabrikation des Lederersatzes „Prima“*. Vers. zur Herst. eines Brandsohlensatzleders aus Abfällen der Chromlederfabrikation u. lohlgaren Lederabfällen in Mischung mit Baumwollfasern. Bei der Bereitung der Platten wurden die pflanzlichen u. Lederfasern getrennt zerkleinert, denn bei gemeinsamer Zerkleinerung besteht die Gefahr der zu feinen Vermahlung der schwächeren Fasern u. umgekehrt. Nach Konz. auf der Zentrifuge wurden die beiden Faserarten vermischt. Günstigster Zerkleinerungsgrad für Brandsohlenplatten 70—74° nach SCHOPPER-RIEGLER. Entgerbung: Untersucht wurde der Einfluß von Soda auf die Entgerbung der lohlgaren Abfälle. Die mit Eichenextrakt u. Sulfitzellstoffextrakt gegerbten Abfälle wurden in W. u. in Sodalsgg. verschiedener Konz. geweicht. Das  $p_H$  ändert sich von 4,5 (mit W.) bis auf 6,0 (4% Soda). Nach 12-std. Weichen wurden die Lederabfälle zerkleinert. Beim Weichen ohne Sodazusatz ändert sich der Geh. an gebundenen Tanniden nach Zerkleinerung nicht. Mit Erhöhung der Sodakonz. beginnt die Menge der gebundenen Gerbstoffe zu sinken, am stärksten nach Einw. 3% ig. Sodalsg. Der Durchgerbungskoeff. sank nach Weichen in 3% ig. Sodalsg. auf 54,23%, nach Weichen in W. auf 89,31% (Leder = 100%). Die Blößensubstanz nahm zu auf 122,7% (Leder = 100). Die Vermahlungsdauer wird durch Zusatz von 2% Soda verkürzt, durch 3% Soda erhöht, infolgedessen starker Quellung des Leders. Beim Weichen mit W. oder Soda bis zu 1% Konz. werden aus dem Leder vorwiegend nicht gebundene Gerbstoffe ausgewaschen. Volle Entgerbung tritt jedoch auch bei höherer Sodakonz. nicht ein. Die lohlgaren Lederfasern müssen zwecks gleichmäßigen Verleimens (Niederschlagens von Kautschuk) nachgegerbt werden; diese erfolgt nach einer Modifikation des Zweibadgerbens: Die zerkleinerten Fasern werden mit Dichromat behandelt u. nach  $\frac{1}{2}$  Stde. wird  $Cr_2(SO_4)_3$  zugesetzt, nach 1 Stde.  $Na_2S_2O_3$ . Die mechan. Eig. der fertigen Brandsohlenplatten, hergestellt aus nichtgegerbtem u. nachgegerbtem Leder, waren wenig verschieden. Die Nachgerbung ist aber notwendig zur Steigerung der Elastizität u. W.-Festigkeit; im übrigen spielt sie aber eine Rolle zwecks Herst. von günstigen Bedingungen für das Niederschlagen des Kautschuks. (Bei der geschilderten Nachgerbung bildet sich kolloider S, der die Vulkanisation später begünstigt.) Günstigste Komposition: 90, nicht weniger als 70% Lederfasern. Koagulation des Kautschuks auf den Leder- bzw. Leder-Pflanzenfasergermischen: Der isoelekt. Punkt von Kollagen liegt bei  $p_H = 5$ , von Chromleder bei  $p_H = 6-7$ , von lohlgarem Leder bei  $p_H = 3,9-4$ ; des mit Cr nachgegerbten lohlgaren Leders bei  $p_H = 5,5$ . Der Kautschuk wird sich auf

der Faser niederschlagen, welche entgegengesetzt, d. h. positiv geladen ist. So wurde beim Verleimen von chromgeerbten Fasern spontane Koagulation des Latex aus stark alkal. Lsg. beobachtet. Das lohgare Leder muß demnach derart vorbehandelt werden, daß es positiv geladen wird. Hierzu eignen sich folgende Verf.: Nachgerben mit Cr-Salzen bis auf 2,7—3,0% Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> im Leder; Behandeln mit Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> bei einem p<sub>H</sub> = 3,5; Nachgerben mit Cr bis auf 1,5% Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> im Leder u. Nachbehandeln mit Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. (Leder- u. Schuhwarenind. d. S. S. S. R. [russ.: Koshewenno-obuwnaja Promyschlenost S. S. S. R.] 13. 736—42.) SCHÖNFELD.

**D. Grafow**, *Methodik der Fabrikation von künstlichem Leder „Gralex“*. Über ein Ersatzprod. für Galanterieleder. (Leder- u. Schuhwarenind. d. S. S. S. R. [russ.: Koshewenno-obuwnaja Promyschlenost S. S. S. R.] 13. 734—35.) SCHÖNFELD.

**Arthur I. Beford**, Littlestown, Pa., V. St. A., *Imprägnieren von Leder*, gek. durch die Verwendung einer Mischung aus 16 (Teilen) Paraffinwachs, 2 Harz (Kolophonium oder Terpentin), 1 Burgunderpech, 1 $\frac{1}{2}$  Klauenöl, 1 Methylalkohol, 1 Tran u. einigen Tropfen Wintergrünöl als Imprägniermittel. Zum Imprägnieren werden die trockenen Leder in die geschmolzene Mischung eingetaucht, abgebürstet u. dann zum Trocknen aufgehängt. (A. P. 2 026 453 vom 11/1. 1935, ausg. 31/12. 1935.) SEIZ.

**I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges.**, Frankfurt a. M., *Färben von Leder mit sauren oder substantiven Farbstoffen*, gek. durch die Verwendung von Farbädern mit einem Geh. an neutralen oder sauren Puffersubstanzen, die den Färbvorgang nicht stören u. das Leder nicht schädigen, wie Salze schwacher Basen mit schwachen oder starken Säuren, z. B. NH<sub>4</sub>-Chlorid oder -Oxalat, Al-Sulfat, Alkaliphosphate oder K-Phthalat. (F. P. 791 763 vom 27/6. 1935, ausg. 17/12. 1935. D. Prior. 14/7. 1934.) SCHMALZ.

**I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges.**, Frankfurt a. M., *Färben von Leder*, dad. gek., daß man das Leder in beliebiger Reihenfolge mit kupplungsfähigen sulfonierten Azokomponenten u. mit Diazoverbb. oder Verb., die in gleicher Weise reagieren, behandelt. — Als Azokomponenten können z. B. kupplungsfähige Baumwollfarbstoffe, als Diazoverbb. die Eisfarbenentwickler oder Nitrosamine verwendet werden. (F. P. 792 641 vom 18/7. 1935, ausg. 7/1. 1936. D. Prior. 7/8. 1934.) SCHMALZ.

**Paul M. S. Schlockoff**, Frankreich, *Herstellung von Lederimitationen*. Man trägt zunächst einen dünnen Auftrag eines mit Pigmenten u. Farbstoffen angefarbten Acetylcelluloselackes auf eine Glasunterlage, die glatt oder mit Mustern versehen sein kann, auf u. legt darauf das zu bemusternde Gewebe durch Andrücken fest. Nach dem Trocknen bei 45° u. Abnehmen von der Glasunterlage erhält man einen Belagstoff mit dem gewünschten Aussehen. An Stelle eines Anstriches kann man auch eine Cellulosefolie auf die Glasplatte legen, die man vor dem Auflegen des Gewebes mit Lösungsmitteln anfeuchtet. (F. P. 792 327 vom 11/7. 1935, ausg. 28/12. 1935.) SEIZ.

**Brown Co.**, übert. von: **Milton O. Schur**, Berlin, N. H., V. St. A., *Imprägnieren von Fasern mit Kautschukmilch* zur Herst. von Lederersatz. Die Kautschukmilch wird teilweise vulkanisiert, weitere Vulkanisiermittel zugesetzt, die Fasermasse mit der Dispersion imprägniert u. nach der Imprägnierung fertig vulkanisiert. (A. P. 1 964 771 vom 17/6. 1931, ausg. 3/7. 1934; Can. P. 332 474 vom 2/6. 1932, ausg. 16/5. 1933.) PANKOW.

**N. V. Vereenigd Industrieel Bezit No. 7**, Holland, *Herstellung lederähnlicher Massen*. Das Verf. des F. P. 767 590 kann dahin abgeändert werden, daß man die Fasermasse durch 2 Walzen laufen läßt, zwischen denen sich Kautschuklg. oder -dispersion befindet u. dafür sorgt, daß die Fasermasse gerade ausreichend imprägniert wird. Man verwendet glatte Walzen gleicher Geschwindigkeit. Das Imprägnieren kann wiederholt werden, dann trocknet man u. kalandert nach jedem Imprägnieren, wobei man vor dem Imprägnieren mit einem Celluloselack überziehen kann. Zweckmäßig verwendet man für die erste Imprägnierung eine Kautschuklg. oder -dispersion mit Stoffen, die die Festigkeit u. Härte des Kautschuks erhöhen. Statt Kautschuk kann man auch andere Bindemittel wie *Bitumen*, *Wasserglas* anwenden. (F. P. 44 759 vom 24/4. 1934, ausg. 6/4. 1935. Zus. zu F. P. 767 590; C. 1935. II. 3611.) PANKOW.

## XXII. Leim. Gelatine. Klebmittel usw.

**G. P. Kisselew**, *Verleimen von Ledersohlen mit Kautschukklebstoffen*. Es wird die Überlegenheit der Kautschukklebmittel über einen Nitrocelluloseklebstoff („Ago“),

bestehend aus 22,5% Nitrocellulose, 22,5% A., 31,1% Bzl., 9,5% Äthylacetat, 1,1% Campher, 1,1% Kolophonium, 0,09% Ketonöl, 0,09% Ricinusöl, bewiesen. (Leder- u. Schuhwarenind. d. S. S. S. R. [russ.: Koshewenno-obuwaja Promyschennost S. S. S. R.] 14. 28—30. 1935.) SCHÖNFELD.

**Henkel & Cie. m. b. H.**, Düsseldorf, *Herstellung von unter Verwendung von Wasserglas hergestellten Kittmassen*, dad. gek., daß man den Kittbestandteilen in fester oder gel. Form oder in wss. Aufschlämmung stöchiometr. saure, nicht alkal. reagierende Phosphate oder Gemische solcher Phosphate zusetzt. — 2. gek. durch den Zusatz von techn. Superphosphat. — 3. gek. durch einen Zusatz von weniger als 50% der Kittmasse an Phosphaten. — Z. B. wird 1 kg gemahlener Muschelkalk, Kalkstein, Klinker oder ähnliches Material mit 7—10 g Superphosphat vermenget oder vermahlen u. dieses Gemenge mit 200—250 g Wasserglas von 33—35° Bé u. einem Verhältnis von Na<sub>2</sub>O:SiO<sub>2</sub> = 1:3,5 angerührt. Es wird eine schnell abbindende Kittmasse von hoher W.-Beständigkeit erhalten, die zu Pflasterfugenvergüssen vorzüglich geeignet ist. (D. R. P. 625 203 Kl. 22i vom 27/8. 1932, ausg. 5/2. 1936.) SEIZ.

**Dennison Mfg. Co.**, Framingham, Mass., übert. von: **Ernest L. Kallander und Gardner R. Alden**, Framingham, Mass., V. St. A., *Herstellung von Klebestreifen*, dad. gek., daß man Papierstreifen zunächst mit einem Grundanstrich aus einer Caseinlsg. mit einem Geh. an gefälltem CaSO<sub>4</sub> oder CaCO<sub>3</sub> versieht u. trocknet. Auf diesen Anstrich trägt man mit Hilfe einer Lackiermaschine eine Klebstofflsg., bestehend aus: 40 (Teilen) Polyvinylestern u. 4—12 Celluloseestern, gel. in 30 Äthylacetat u. 30 Bzl., in dünner Schicht auf, trocknet u. schneidet die Streifen in der gewünschten Größe ab. (A. P. 2 027 436 vom 10/1. 1934, ausg. 14/1. 1936.) SEIZ.

**Josef Marx**, Brasilien, *Verkleben von Lederstücken*, dad. gek., daß man zwischen die zu verklebenden Lederstücke eine dünne Schicht aus unvulkanisiertem Kautschuk legt, welche oberflächlich mit einem Kautschuklösungsm., das einen Geh. an Vulkanisationsbeschleunigern aufweist, bestrichen wird. Durch Einw. von Druck u. Hitze wird eine feste Verklebung der Lederstücke erzielt. (F. P. 792 008 vom 3/7. 1935, ausg. 21/12. 1935. Brasilian. Prior. 3/7. 1934.) SEIZ.

**United Shoe Machinery Corp.**, Paterson, N. J., *Aufkleben von Sohlen auf Schuhe*. Als Klebstoff zum Wiederanfeuchten von auf die zu verklebenden Schuhteile aufgetragenen u. getrocknetem Nitrocelluloseklebstoff verwendet man eine Mischung aus: 50 (g) Nitrocellulose, 200 Methylformiat, 150 Ä. u. 150 Methylchlorid. (A. P. 1 999 295 vom 14/8. 1933, ausg. 30/4. 1935.) SEIZ.

**United Shoe Machinery Corp.**, Paterson, N. J., übert. von: **James Cavanagh**, Cohasset, Mass., V. St. A., *Herstellung von Schuhwerk*. Zur Herst. von elast. Schuhwerk werden die Sohlen vor dem Aufkleben zunächst mit einer Lsg. aus 3 (Teilen) sulfoniertem Öl, 2,5 MgCO<sub>3</sub> u. 94,5 W. angefeuchtet, aufgetrocknet u. am Rand mit einem Nitrocelluloseklebstoff bestrichen. Nach dem Anfeuchten des angetrockneten Klebstoffes mit organ. Lösungsm. wird das Schuhoberleder in einen Spannrahmen gespannt u. die Sohle aufgeklebt. (A. P. 1 989 080 vom 22/7. 1932, ausg. 29/1. 1935.) SEIZ.

**Urbain J. L. Thuau und Francis Verley**, Frankreich, *Herstellung von Schuhsohlen*. Luftdurchlässige u. gleichzeitig wasserundurchlässige Sohlen erhält man dadurch, daß man eine ausgestanzte, mit vielen Luftlöchern versehene Leder- oder Kautschuksohle auf der Rückseite mit einem wasserdicht imprägnierten Gewebestreifen überzieht, den man mit Hilfe eines Kautschuk- oder Celluloseklebstoffes in den erhöhten, auf der Rückseite der Sohle befindlichen Rand einklebt. Der wasserdicht imprägnierte Streifen kann mit einer Kautschuklsg. oder -dispersion, die gegebenenfalls mit einem Beschleuniger versetzt ist, imprägniert sein. Ferner kann man den Gewebestreifen mit Bändern, die mit einer mit Beschleunigern versetzten Kautschukmischung getränkt sind, auf den erhöhten Rändern der Außensohle befestigen. Hierzu wird die ganze Sohle mit Druck u. Hitze behandelt. (F. P. P. 763 031 vom 6/9. 1932, ausg. 23/4. 1934 und 43 303 [Zus.-Pat.] vom 6/12. 1932, ausg. 28/4. 1934.) SEIZ.

## XXIV. Photographie.

**G. Bolla**, *Photographische Platten und gradlinig polarisiertes Licht*. Bei schieferm Lichteinfall reflektieren photograph. Platten polarisiertes Licht stärker, wenn die Polarisation in der Einfallsebene erfolgt, als wenn sie senkrecht dazu erfolgt. Die Platten

stellen also bei schiefer Belichtung unvollkommene „Analysatoren“ dar; bei gleicher Belichtung innerhalb gleicher Zeit werden mit parallel u. senkrecht zur Einfallsebene polarisiertem Licht verschiedene Schwärzungen erhalten. (Nuovo Cimento [N. S.] 12. 510—15. 1 Tafel. 1935. Mailand, Univ., Physik. Inst.) R. K. MÜLLER.

**W. I. Baranow und S. I. Kretschmer**, *Verwendung von Photoplatten mit dicker Emulsionsschicht zur Erforschung der Verteilung radioaktiver Elemente in Naturobjekten*. Beschreibung der Methodik. (C. R. Acad. Sci., U. R. S. S. [russ.: Doklady Akademii Nauk S. S. R.] 1935. I. 543—49. Moskau, Inst. für Ra-Forsch.) KLEVER.

**Ichiro Keimatsu und Eizo Yamaguchi**, *Vergleich der Entwicklungssubstanzen des Handels in Japan*. I. Metol. II. Hydrochinon. Vff. stellen fest, daß die neuerdings in den Handel gekommenen japan. Fabrikate von Metol u. Hydrochinon in bezug auf Aussehen, Lösungsgeschwindigkeit in W., Löslichkeit in W., Färbung in gesätt. wss. Lsg., Aschen- u. Reinheitsbest. usw. den ausländ. Fabriken prakt. nicht nachstehen, diese in manchen Punkten sogar übertreffen. (J. pharmac. Soc. Japan 55. 224. 1935. „Sanraku“-Hospital. [Nach dtsh. Ausz. ref.]) ECKSTEIN.

**Otto Lacmann und Walter Block**, *Die Form- und Größenänderungen von Spezialfilmen für Meßzwecke*. Durch die Unters. soll die Frage geklärt werden, ob die im Handel befindlichen Spezialfilme hinsichtlich ihrer Veränderlichkeit nach Form u. Größe den Anforderungen der Präzisionsphotogrammetrie genügen. Es wurde die Größe u. Form eines auf die Filme kopierten Quadratnetzes in größeren zeitlichen Abständen auf dem Stereokomparator gemessen. Dabei wurden die Filme verschiedenen Einflüssen hinsichtlich Verarbeitung u. Lagerung unterworfen. Es zeigte sich, daß Form- u. Größenbeständigkeit der Filme höchsten Anforderungen noch nicht ganz genügen. (Jber. Abt. Luftbildwesen Navigat. DVL. 1933. 15—24. Berlin-Adlershof, Deutsche Vers.-Anst. für Luftfahrt.) RÖLL.

**Kodak Ltd., London**, *Lichtempfindlicher Film für Mehrfarbenphotographie*. Auf beiden Seiten eines Filmträgers befinden sich mindestens drei verschieden farbenempfindliche Halogensilberschichten. Zwischen der auf der einen Seite aufgetragenen nur blauempfindlichen Schicht u. dem Träger ist eine wasserdurchlässige entfärbbare Gelbfilterschicht angeordnet. Die auf der anderen Seite angeordneten rot- u. grünempfindlichen Schichten können mit einem wieder entfernbaren Lack überzogen sein. Zwischen ihnen oder auch zwischen der blauempfindlichen Schicht u. dem Gelbfilter kann eine farblose Gelatineschicht angebracht sein. Vgl. E. P. 440 032; C. 1936. I. 2675. (E. P. 441 825 vom 15/6. 1934, ausg. 13/2. 1936.) GROTE.

**Adiba A.-G., Zürich, Schweiz**, *Kopieren von Linsenrasterfilmen*. Von dem Originalfilm werden durch ein opt. System (Prismen) ohne Farbfilter die den drei Teilfarben entsprechenden Schwarzweißbilder nebeneinander auf einen Schirm projiziert, von dem sie mit derselben Optik auf einen Linsenrasterfilm übereinander photographiert werden. Man kann auch in dem Projektions- u. Kopierobjektiv nacheinander immer zwei der den Farben des Aufnahmefilters entsprechende Zonen abdecken. (Schwz. P. 177 609 vom 30/5. 1934, ausg. 16/11. 1935.) GROTE.

**I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges., Frankfurt a. M.** (Erfinder: **Gustav Wilmanns**, Wolfen, und **Gerhard von Kujawa**, Dessau), *Herstellen von wässrigen Schellackdispersionen bzw. von mit Wasser zu verdünnenden Schellacklösungen in organischen Lösungsmitteln für photomechanische Zwecke*, dad. gek., 1. daß den Lsgg. bzw. Dispersionen nicht alkal. wirkende Dispergiermittel, z. B. ein Reaktionsprod. aus *Oleylalkohol* u. *Äthylenoxyd* zugesetzt werden. — 2. daß zusammen mit den nichtalkal. Dispergiermitteln schwache organ. Basen, wie Chinolin, zugesetzt werden, die für sich allein keine wss. Dispersionen von Schellack zu bilden vermögen. — Beispiel: 10 g Schellack in 100 Teilen h. W., zu welchem 1 g des Reaktionsprod. aus 1 Mol *Oleylalkohol* u. 20 Mol *Äthylenoxyd* zugefügt ist, benötigen zur vollkommenen Dispersion nur 1 ccm  $\text{NH}_3$  (25%ig). (D. R. P. 624 740 Kl. 57d vom 25/2. 1934, ausg. 27/1. 1936.) GROTE.