

# Chemisches Zentralblatt.

1936 Band II.

Nr. 10.

2. September.

## Geschichte der Chemie.

**G. Masing**, *Gustav Tammann zum Geburtstage*. Würdigung der Verdienste TAMMANN'S anlässlich seines 75. Geburtstages. (Z. techn. Physik 17. 169—70. 5/6. 1936. Berlin-Siemensstadt.) SKALIKS.

**J. Böeseken**, *Prof. Dr. Ir. Henri ter Meulen*. Würdigung der Lebensarbeit des auf chem. analyt. Gebiete verdienten Forschers. Zusammenstellung seiner Veröffentlichungen. (Chem. Weekbl. 33. 393—95. 13/6. 1936.) GROSZFELD.

**Stefan Pieńkowski**, *Marja Skłodowska-Curie*. Ansprache bei der Gedächtnisfeier für die verstorbene Forscherin. (Acta phys. polon. 4. XIII—XIX. 1935.) R.K.MÜ.

**L. Wertenstein**, *Das wissenschaftliche Werk der Frau Marie Skłodowska-Curie*. Nachruf u. Überblick über das Lebenswerk der Forscherin mit ausführlicher Bibliographie. (Acta phys. polon. 4. XXI—XL. 1935.) R. K. MÜLLER.

**Merres**, *Die Sendung des selbständigen öffentlichen Chemikers. Wilhelm Fresenius zum Gedächtnis*. Zum Tode des Altmeisters der analytischen Chemie. (Angew. Chem. 49. 381—82. 20/6. 1936.) PANGRITZ.

**T. Miłobędzki**, *Emanuele Paternò zum Gedächtnis*. (Roczniki Chem. 16. 1—5. 1936.) SCHÖNFELD.

**Eva V. Armstrong und Hiram S. Lukens**, *Jean Antoine Chaptal, Comte de Chanteloupe*. Leben u. Arbeiten des französ. Chemikers (1756—1832) mit Bibliographie seiner Werke u. seine Beziehungen zu chem. Unterricht u. Industrie in den Vereinigten Staaten. (J. chem. Educat. 13. 257—62. Juni 1936. Philadelphia, Univ. of Pennsylvania.) SCHICKE.

**Ernst Cohen und W. A. T. Cohen**, *Daniel Gabriel Fahrenheit*. Ausführliche Darst. des Lebenslaufes des am 24. Mai 1686 in Danzig geborenen, am 16. Sept. 1736 in den Haag verstorbenen Forschers. (Chem. Weekbl. 33. 374—93. 13/6. 1936.) GD.

**W. Kossel**, *Otto von Guericke's Forschungswege. Zur 250. Wiederkehr seines Todestages (11. Mai 1686)*. (Naturwiss. 24. 305—09. 15/5. 1936. Danzig.) PANGRITZ.

**Dietrich Mahnke**, *Zur Eingliederung Sennerts in die deutsche Naturphilosophie*. Betrachtungen im Anschluß an WOLF u. RAMSAUER (C. 1936. I. 3785). (Z. ges. Naturwiss., Naturphilos., Gesch. Naturwiss. Med. 2. 61—80. Mai 1936. Marburg.) SKALIKS.

—, *Friedrich Wöhler, der Begründer der organischen Synthese*. Lebenslauf u. Würdigung der Verdienste WÖHLERS. (Laboratory 8. 2—3.) PANGRITZ.

**P. Walden**, „*Alte Weisheit und neues Wissen*“. Vf. behandelt in einem histor. Überblick die Verss. zur Lsg. des Verjüngungsproblems u. die angewandten Mittel (Stein der Weisen, bestimmte chem. Stoffe, bestimmte tier. Ausscheidungen u. Organe) u. stellt dieser alten chem.-medizin. Volksweisheit die Ergebnisse neuer Forschung auf dem Gebiet der Hormone u. Vitamine gegenüber. (Chemiker-Ztg. 60. 565—68. 11/7. 1936. Rostock.) SCHICKE.

**A. Trillat**, *Geschichte der Entdeckung der therapeutischen Eigenschaften des Formols*. Vf. entdeckte im Jahre 1888, daß Formaldehyd Urin keimfrei macht; er erörtert seine eigenen weiteren Arbeiten, dann die von LOEW, BÜCHNER u. SÉGALL, die Entdeckung der therapeut. Wrkg. des Urotropins u. a. (Ann. Hyg. publ., ind. sociale [N. S.] 14. 320—26. Juni 1936.) GROSZFELD.

**André Bercy**, *Eine französische Entdeckung: das Aspirin*. Zur Erinnerung an den Entdecker, den Elsässer CHARLES GERHARDT, der 1816 in Straßburg geboren wurde u. 1856 dort starb. (Nature, Paris 1936. I. 462—65. 15/5.) PANGRITZ.

**M. Lavoye**, *Eine verschwundene Industrie: Die Alaunindustrie der Gegend von Lüttich*. Zwischen Huy u. Chaudfontaine finden sich Vork. von Ampelit (61,20% SiO<sub>2</sub>, 16,20% Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 2,50% K<sub>2</sub>O, 1,60% MgO, 5% Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 4,20% FeS, 7% W. u. Glühverlust), die vom 16. bis zu Beginn des 20. Jahrhunderts auf Alaun verarbeitet wurden. Vf. gibt eine Beschreibung des Vork., der zur Verarbeitung verwendeten Verff. u. der

Entw. ihrer Anwendung u. erörtert die Möglichkeiten einer Wiederaufnahme der Verarbeitung. (Congr. Chim. ind. Bruxelles 15. I. 339—51. 1935. Lüttich, Univ.) R.K.MÜ.

**Thomas T. Reed**, *Die größten und ältesten Eisengußstücke*. Das größte, jemals hergestellte Eisengußstück dürfte ein Löwe aus dem Jahre 953 n. Chr. sein, der noch heute im Hof des K'AI YÜAN-Klosters steht (China). Der Löwe ist ungefähr 20 Fuß hoch u. 18 Fuß lang. — Die vermutlich ältesten Eisengußstücke stammen ebenfalls aus China, u. zwar schätzungsweise aus dem Zeitraum von 200 v. Chr. bis 200 n. Chr. (Iron Age 137. Nr. 18. 18—20. 20/4. 1936.) SKALIKS.

**C. G. Fink** und **E. P. Polushkin**, *Mikroskopische Untersuchung antiker Bronzen und Kupfer*. Durch mkr. Unters. antiker Bronze- u. Cu-Teile u. durch Prüfung der Patina sollte festgestellt werden, ob Unterschiede gegenüber neuzeitlichen Metallen bestehen u. wie sich die Wrkg. einer so extrem langen Korrosionsbeanspruchung bemerkbar macht. Der Unterschied zwischen modernem u. antikem Metall ist gering; es wurden allerdings antike Legierungen gefunden, die vollkommen frei von Verunreinigungen waren. Je nach dem Fundort der Teile konnten 6 verschiedene Korrosionsarten unterschieden werden. (Iron Age 137. Nr. 9. 34—37. 106. 27/2. 1936. Columbia University u. New York City.) GOLDBACH.

**Karl Volz**, *Geschichtliches aus der Färberei*. Angaben über die Entw. der Teerfarbstoffindustrie u. über die neuesten Prodd. (Z. ges. Textilind. 39. 328—31. 372—73. 10/6. 1936. M.-Gladbach.) SÜVERN.

**A. E. Karr**, *Alizarin*. Geschichte des Alizarins. Isolierung der färbenden Substanz des Krapp durch COLIN u. ROBIQUET, Synthese des Alizarins durch GRAEBE, LIEBERMANN u. CARO. (Text. Colorist 58. 303—06. Mai 1936.) FRIEDEMANN.

**Viktor Thiel**, *Zur Frühgeschichte der Papiererzeugung*. Auf umfassenden Quellenstudien beruhende geschichtliche Darlegungen über die Entstehung u. Entw. der Papiermacherkunst in Turkestan, China, Arabien u. im oström. Reiche bis zur Einführung in Europa. (Wbl. Papierfabrikat. 1936. Sond.-Nr. 9—14.) FRIEDEMANN.

**Armin Renker**, *Papier und Druck im fernen Osten*. Histor., ethnograph. u. papier-techn. aus China u. Japan. Im Original 32 Abbildungen. (Papierfabrikant 34. Ver. Zellstoff- u. Papier-Chemiker u. -Ing. 212—26. 28/6. 1936.) FRIEDEMANN.

**W. Kumichel**, *Die Anfänge der Sulfitzellstoffindustrie. Zum hundertsten Geburtstag Alexander Mitscherlichs*. Schilderung der Verdienste ALEXANDER MITSCHERLICHS um die techn. Ausarbeitung u. die Einführung des Sulfitzellstoffverf. (Papierfabrikant 34. Ver. Zellstoff- u. Papier-Chemiker u. -Ing. 202—07. 28/6. 1936.) FRIEDEMANN.

**S. Bricknall jr.**, *Handgemachtes Papier — seine Geschichte und seine Herstellung*. (Pulp Paper Mag. Canada 37. 344—45. Mai 1936.) FRIEDEMANN.

**R. J. Forbes**, *Mitteilung über einen Asphaltklumpen aus dem Lande Ur*. Eingehende Analysendaten werden mitgeteilt. (J. Instn. Petrol. Technologists 22. 180—84. März 1936.) CONSOLATI.

- Charles J. Brim, *Medicine in the Bible*. New York: Froben Press 1936. (404 S.) 8°. (Historia medicinae, V. 10) 5.—
- Percy Brown, *American martyrs to science through the Roentgen rays*. London: Bailliere 1936. (276 S.) 8°. 16 s.
- Dard Hunter, *A papermaking pilgrimage to Japan, Korea and China*. New York: Pynson Printers 1936. (150 S.) 4°. 36.00.
- T. M. Lowry, *Historical introduction to chemistry*. 3rd impr., rev. London: Macmillan 1936. (581 S.) 10 s. 6 d.
- Georg Wilke, *Die Heilkunde in der europäischen Vorzeit*. Leipzig: Kabitzsch 1936. (V. 418 S.) gr. 8°. M. 30.—; Lw. M. 31.50.
- Katalog der pharmaziehistorischen Bibliothek in Berlin. Hrsg. v. d. Ges. f. Geschichte d. Pharmazie. Mittenwald (Bayern): Nemayer 1936. (110 S.) 8°. M. —.60.

## A. Allgemeine und physikalische Chemie.

**John de Vries**, *Valenz und Molekularstruktur*. Vf. schlägt vor, im chem. Unterricht die Vorstellungen von chem. Bindung u. Valenz den modernen Anschauungen anzupassen. (J. chem. Educat. 13. 320—24. Juli 1936. Galesburg, Illinois, Knox College.) FAHLENBRACH.

Schwerer Wasserstoff s. S. 1678, 1685, 1686, 1738.

**Edmund O. von Lippmann**, *Über den Stil in den deutschen chemischen Zeitschriften* (1935). Nr. XV. (Vgl. C. 1935. I. 1813.) (Naturwiss. 24. 216—17. 3/4. 1936. Halle a. S.)

PANGRITZ.

**J. M. Bijvoet**, *Über den Einfluß der Isotopie auf die Lage des chemischen Gleichgewichtes*. Vf. zeigt, daß die von GIAUQUE u. OVERSTREET (C. 1932. II. 1114) mitgeteilten Gleichgewichtsberechnungen für die Dissoziation der verschiedenen Cl-Isotopen einen Fehler enthalten, da im Falle von  $\text{Cl}_2^{36-35}$  nicht dieselbe Assoziation wie im Falle von  $\text{Cl}_2^{36-37}$  angenommen werden kann. Die unter Berücksichtigung dieser Tatsache abgeleiteten Gleichungen führen jedoch ebenfalls zu der Folgerung, daß ein Isotopengemisch ebenso stark dissoziiert, wie jedes der Isotopen für sich, daß also die Isotopie ohne Einfluß auf das chem. Gleichgewicht ist, soweit es sich um das statist. Gewicht (Symmetriezahl) handelt. (Chem. Weekbl. 33. 287—88. 9/5. 1936. Amsterdam, Univ., Lab. f. Krystallographie.)

R. K. MÜLLER.

**T. S. Wheeler**, *Über die Theorie der Flüssigkeiten*. V. (IV. vgl. C. 1936. II. 923.) Im vorliegenden letzten Teil gibt Vf. eine zusammenfassende Darst. seiner Theorie mit Ableitung u. Anwendungen der wichtigsten Formeln. Ferner zeigt Vf., wie sich die Eigg. einer Fl. mit den in IV. abgeleiteten Beziehungen berechnen lassen, wenn die Temp. u. die wichtigsten Eigg. des Mol., nämlich die von diesem ausgeübten Anziehungs- u. Abstoßungskräfte, bekannt sind. Dabei wird vorausgesetzt, daß es sich um eine Fl. von kleinem Dampfdruck in der Nähe des E. handelt; die Translationsbewegung wird vernachlässigt u. angenommen, daß jedes Mol. in einer Kugel von dem temperaturabhängigen Durchmesser  $\sigma$  Schwingungen um den Kugelmittelpunkt ausführt; in diesem Punkte soll die Wrkg. der nur mit kleiner Reichweite ausgestatteten Abstoßungskraft im Vergleich mit der Wrkg. der weitreichenden Anziehungskraft zu vernachlässigen sein. Auf dieser Grundlage werden folgende Eigg. für eine Reihe von fl. Substanzen berechnet: Oberflächenspannung, innerer therm. Druck, Kohäsionsdruck, Schwingungsweite innerhalb der genannten Kugel, Schwingungsfrequenz, innere Verdampfungsarbeit  $A_i$ , innere latente Verdampfungswärme  $L_i = A_i - T(\partial A_i / \partial T)_v$ , spezif. Wärme, Kompressibilität, Dampfdruck. Ferner wird gezeigt, wie sich  $\sigma$  aus bekannten Werten der Temp.  $T$  u. der Kraftkonstanten u. -exponenten (resultierende Kraft =  $\mu/r^m + \lambda/r^n$ ) berechnen lassen würde. Jedoch ist die Durchführung dieser Berechnung derzeit unmöglich, weil sich  $\lambda$  u.  $n$  für die Abstoßungskraft im Gegensatz zu  $\mu$  u.  $m$  für die Anziehungskraft nicht aus dem 2. Virialkoeff. des Gases ergeben. (Proc. Indian Acad. Sci. Sect. A. 2. 466—76. Nov. 1935. Bombay, Roy. Inst. of Science.)

ZEISE.

**H. Ulich**, *Neue Anschauungen über die Besonderheiten des Wassers und der wässrigen Lösungen*. In seiner Abhandlung führt Vf. aus, daß der fl. Zustand dadurch charakterisiert ist, daß sich in ihm das Aufbauprinzip der gasförmigen u. das der kristallisierten Körper überlagern. In der Nähe des krit. Punktes überwiegt die Gasähnlichkeit, in der Nähe des F. die Verwandtschaft zum kristallisierten Zustand. Es wird im besonderen auf die Anomalien des W. eingegangen. Dabei wird gezeigt, daß diese Anomalien sich durch die Struktur des W. erklären lassen, da W. eine Neigung zu tetraedr. Koordination zeigt, zur Bldg. tridymit- oder quarzähnlich geordneter Schwärme. Es ergibt sich, daß auch die charakterist. Eigenheiten wss. Elektrolytsgg. in den Besonderheiten der Struktur des W. ihre Ursache haben. (Angew. Chem. 49. 279—83. 2/5. 1936. Aachen, Techn. Hochsch., Inst. f. theoret. Hüttenkunde u. physikal. Chem.)

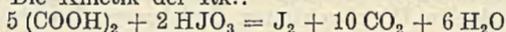
GAEDE.

**Shun-ichi Uchida, Shigeru Maeda und Sei Shionoya**, *Über den Einfluß der Flüssigkeitgeschwindigkeit auf heterogene Reaktionen*. IV. Absorption von Ammoniak in Rieseltürmen. V. Modellversuch einer chemischen Änderung in gefüllten Türmen. (III. vgl. C. 1935. I. 3093.) Im IV. Teil der Unters. wird eine früher abgeleitete Beziehung zwischen dem Viscositätskoeff., der Diffusionskonstanten, relativen Strömungsgeschwindigkeit der Gase, Reaktionsgeschwindigkeit u. anderen Koeff. für den Fall der Absorption eines ll. Gases ( $\text{NH}_3$ ) geprüft u. der in jener Beziehung enthaltene empir. Zahlenfaktor numer. bestimmt. — Im V. Teil wird die früher entwickelte Theorie der heterogenen Rkk. auf den Fall angewendet, daß die Diffusionsgeschwindigkeit der überwiegende Faktor ist. Als Modellvers. wird die Auflösung von gestoßenem Zucker in W. bei  $10 \pm 1^\circ$  untersucht, wobei die Rk. an der Oberfläche des Materials stattfindet, mit dem der Rieselturm ausgefüllt ist. Hierzu wird wieder eine Beziehung ähnlich der früher angegebenen Art abgeleitet, in der aber 4 empir. Konstanten enthalten sind, die durch das Experiment bestimmt werden müssen. Nähere Angaben

fehlen im engl. Auszug. Durch Vereinfachung (Vernachlässigung des Wandeffektes, Annahme eines mittleren Diffusionskoeffizienten des Zuckers in W. von  $D_m = 5 \cdot 10^{-8}$  qcm/Sek.) ergibt sich, abgesehen von den numer. Werten der empir. Konstanten, dieselbe Formel wie früher. Die Geschwindigkeitskonstante der Auflösung zeigt sich unabhängig von der Dicke der Packungsschicht. (J. Soc. chem. Ind., Japan [Suppl.] 38. 625B—29B. Nov. 1935. Tokio, Univ. of Engin. Research Lab. [Nach engl. Ausz. ref.] ZEISE.

**W. P. Jorissen**, *Anwendungen induzierter Oxydation und katalysierter Autoxydation*. Im Anschluß an die durch  $\text{Na}_2\text{SO}_3$  induzierte Oxydation von Indol zu Indigo u. die Herst. von Peroxyden u. Ozoniden nach F. P. 784016 (C. 1936. I. 1502) werden weitere Beispiele für die induzierte Oxydation zu Peroxyden oder Ozoniden aus der Literatur angeführt. (Chem. Weekbl. 33. 313—14. 16/5. 1936. Leiden, Univ., Lab. f. anorgan. u. physikal. Chemie.) R. K. MÜLLER.

**E. Abel, K. Hilferding** und **O. Smetana**, *Das Reaktionsspiel zwischen Oxalsäure, Jod, Jodat- und Jodion*. III. Die Kinetik der Oxalsäure-Jodreaktion. (II. vgl. C. 1935. II. 475.) Die Kinetik der Rk.:



führt zu einem Formalismus, der in seinen Grundlagen zu zwei äußerlich ganz verschiedenen Beziehungen entartet, indem die Ordnung der Rk. in bezug auf die geschwindigkeitsbestimmenden Partner  $\text{J}_2$ ,  $\text{JO}_3^-$ , „Oxalsäure“,  $\text{H}^+$  einerseits  $\frac{1}{2}$ ,  $\frac{1}{2}$ ,  $\frac{1}{2}$ ,  $\frac{1}{2}$ , andererseits  $\frac{1}{3}$ ,  $\frac{2}{3}$ ,  $\frac{2}{3}$ , 0 ist, wobei „Oxalsäure“ in die Geschwindigkeitsgleichungen in Form des Terms  $\rho[\text{OxH}_2] + [\text{OxH}^-]$  eintritt. Entsprechend dieser Kinetik spielt das Rk.-Prod. Jod die Rolle eines Rk.-Induktors. Die Giftwrgk. der Blausäure wird auf ihre Einw. auf  $\text{J}_2$  zurückgeführt. Die aus der Kinetik der Teilvorgänge berechneten Werte stimmen mit den experimentellen befriedigend überein. (Z. physik. Chem. Abt. B. 32. 85—107. April 1936. Wien, Techn. Hochsch., Inst. f. physikal. Chem.) GAEDE.

\* **C. M. Bhasker Rao** und **R. Samuel**, *Lichtabsorption und chemische Reaktionsfähigkeit*. DHAR u. BHARGARA (C. 1935. II. 2623) fanden, daß in Ggw. reaktionsfähiger Gase die Absorption von Halogendämpfen verändert wird. Bei der Wiederholung dieser Verss. mit Br-Dampf unter etwas veränderten Bedingungen kamen Vff. zu dem Ergebnis, daß es sich bei dieser Erscheinung nicht um einen photochem. Effekt handelt. Vielmehr liegt ein einfacher Druckeinfluß, wie er aus der Bandenspektroskopie bekannt ist, vor. Das wird vor allem daraus geschlossen, daß auch Gase, wie  $\text{CO}_2$  u.  $\text{N}_2$ , die gleiche Erscheinung hervorrufen wie A. u.  $\text{H}_2$ . (Current Sci. 4. 811—12. Mai 1936. Aligarh, Muslim Univ., Department of Physics.) WEIBKE.

**Max Bodenstein** und **Erwin Winter**, *Abschlußarbeiten am Chlorknallgas*. I. Deutung des Reaktionsverlaufs bei sauerstofffreien Gasen. BODENSTEIN u. UNGER (C. 1931. I. 1882) hatten gefunden, daß für die photochem. Umsetzung von  $\text{O}_2$ -freiem Chlorknallgas das einfache Gesetz  $d[\text{HCl}]/dt = k[\text{H}_2] \cdot [\text{Cl}_2]$  gilt, das dadurch zustande kommt, daß die Cl-Atome proportional ihrer Konz. verschwinden u. die Ketten abbrechen. Die damals versuchsweise angenommene Deutung des Kettenabbruchs durch Rk. der Cl-Atome mit einem aus dem Glas durch sie gebildeten Siliciumchlorid, wird durch die vorliegenden Verss. der Vff., bei denen eine Rk. der Cl-Atome mit dem Glas ausgeschlossen war, geprüft. Das strömende Chlorknallgas wurde in einem mit einer Glasplatte verschlossenen Silbergefäß belichtet, wobei die Glasplatte durch einen Strom von reinem  $\text{H}_2$  vor der Berührung mit  $\text{Cl}_2$  u. Cl-Atomen geschützt war. Die Ergebnisse dieser Verss. stehen, abgesehen von einer wesentlich höheren Quantenausbeute, in vollkommener Übereinstimmung mit den Beobachtungen von BODENSTEIN u. UNGER. Zur Deutung dieses Resultats führt die Kenntnis der Konz. der Cl-Atome, die aus den Verss. von BODENSTEIN, BRENSCHEDE u. SCHUMACHER (C. 1935. II. 484) über gleichzeitige Bldg. von Phosgen u.  $\text{HCl}$  u. der Kenntnis der Zahlenwerte der einzelnen Konstanten der Phosgenrk. berechnet werden kann, u. deren Wert in völliger Übereinstimmung mit dem früher geschätzten (vgl. BODENSTEIN, C. 1931. II. 3577) steht. Die von den Cl-Atomen gegen die Wand ausgeführten Stöße sind etwa  $10^4$ -mal häufiger als die Zahl der Kettenabbrüche. Es fehlt also die Möglichkeit u. die Notwendigkeit für die Cl-Atome, zur Wand zu diffundieren, ihre Fixierung an der Wand ist einfach ihrer Konz. im Gasraum proportional. Dieser schlechte Akkommodationskoeff. ist, im Gegensatz zu vielen Beobachtungen an ähnlichen Vorgängen, reproduzierbar, u. führt

\*) Photochem. Unterss. an organ. Verb. s. S. 1702.

zu einer Ausbeute von etwa  $4,2 \cdot 10^9$  Molekeln pro Quant, was einer mittleren Dauer der einzelnen Kette von 16 Sek. entspricht. — Die Resultate der vorliegenden Unters. stehen im Gegensatz zu den Ergebnissen von RITCHIE u. NORRISH (C. 1932. I. 2139; 1933. II. 3812; 1934. II. 21), nach denen HCl eine stark hemmende Wrkg. ausübt, was von den Vff. auf Grund besonderer Verss. darauf zurückgeführt wird, daß die Gefäßwand bei den Verss. von RITCHIE u. NORRISH durch ungeeignete Behandlung eine ganz wechselnde Aufnahmefähigkeit für Cl-Atome besaßen. (S.-B. preuß. Akad. Wiss., Physik.-math. Kl. 1936. 2.—18. 9/1.) GEHLEN.

**Louis A.-M. Henry**, *Absorptionsspektrum und Mechanismus der photochemischen Zersetzung von  $N_2O$* . Die Absorption von  $N_2O$  von 0,5—4 at wird mit Hilgerspektrographen  $E_2$  ( $H_2$ -Lampe) bei Temp. von 20—675° im Gebiet von 2195—2560 Å gemessen. Intensitätsbest. aus der Schwärzung. Bei 20° liegt der Beginn des Kontinuums bei 2370 Å. Unter den Rk.-Prodd. kann NO durch seine Absorptionsbanden identifiziert werden, deren Intensität mit der Belichtungszeit zunimmt, so daß für  $\gamma \leq 2350$  als wahrscheinlichster Mechanismus  $N_2O (^1\Sigma) + h\nu \rightarrow NO (^2\Pi) + N (^2D)$  anzunehmen ist. Bei Belichtung mit Cd-Funken ( $\lambda \sim 2300$  Å) bildet sich NO in beträchtlicher Menge. Mit steigender Temp. verschiebt sich das Kontinuum nach längeren Wellen. Extrapolation liefert für die Energie des Übergangs vom niedrigsten Schwingungsniveau zum angeregten dissoziierenden Zustand 182 kcal. (J. Chim. physique 32. 437—46. 1935. Brüssel, Fondation Médicale Reine Elisabeth.) HUTH.

**N. R. Dhar** und **S. P. Tandon**, *Oxydation von Nitriten zu Nitraten durch Sonnenlicht*. (Vgl. C. 1934. II. 728.) Über die Photooxydation von  $NaNO_2$ -Lsgg. verschiedener Konz. in Ggw. von Katalysatoren ( $Fe_2O_3$ , ZnO, Boden,  $TiO_2$ ). Die Lsgg. werden hierbei zum Nitrat oxydiert. Bei verdünnten Lsgg. ist die Oxydation vollständig, in konz. Lsgg. wird das Gleichgewicht:  $2 NaNO_2 + O_2 \rightleftharpoons 2 NaNO_3$  erreicht. Beste katalyt. Wrkg. ergab ZnO. (J. Indian chem. Soc. 13. 180—84. März 1936. Allahabad, Univ.) SCHÖNFELD.

**Pierre Thomas** und **C. Kalman**, *Über die katalytische Oxydation durch Kupfersalze bei Anwesenheit von Mangansalzen*. BOBELSKY (vgl. C. 1936. I. 8) hatte gezeigt, daß die Katalyse der  $H_2O_2$ -Zers. durch Cu-Salze bei Zugabe von Mn-Salzen gesteigert wird. Vff. untersuchen, ob ein ähnlicher Einfluß bei Oxydationsrkk. des  $H_2O_2$  vorhanden ist. Sie stellen fest, daß die durch Cu-Salze katalysierte Oxydation des Phenolphthaleins durch  $H_2O_2$  bei Ggw. von Mn-Salzen zurückgedrängt wird u. weisen zugleich auf den grundsätzlichen Unterschied einer solchen Oxydationsrkk. u. der katalyt.  $H_2O_2$ -Zers. hin. (C. R. hebdom. Séances Acad. Sci. 202. 1436—37. 27/4 1936.) JUZA.

### A<sub>1</sub>. Aufbau der Materie.

**Witold Jacyna**, *Über kausale Natur der „statistischen Gesetzmäßigkeit“*. Allgemeine Erörterungen über „apodikt.“ u. „statist.“ orientierte Theorienbildg. u. über die kausale Natur der statist. Gesetzmäßigkeit. (Z. Physik 101. 135—38. 1936. Leningrad.) ZEISE.

**Witold Jacyna**, *Bemerkung über den Beweis des Auswahltheorems*. Vff. weist darauf hin, daß das früher (C. 1935. I. 2324) abgeleitete Auswahltheorem sich auch ohne Benutzung der Molekularvorstellungen beweisen läßt. (Z. Physik 101. 139—40. 1936. Leningrad.) ZEISE.

**Hugh A. Shaddock**, *Das Neutron*. Umfassender Bericht. (J. chem. Educat. 13. 303—08. Juli 1936. Chicago, Illinois, 6027 Kimbark Avenue.) FAHLENBRACH.

**H. Jensen**, *Über die Existenz negativer Ionen im Rahmen des statistischen Modells*. Vff. erörtert die verschiedenen Verss., im THOMAS-FERMISCHEN Atommodell die Rückwrkg. der durch ein Elektron erzeugten Ladungswolke auf dieses auszuschließen, nämlich das Verf. von AMALDI u. FERMI, das zu einem endlichen Atomradius, aber einem zu langsamen Potentialabfall für negative Ionen führte, u. das Verf. von DIRAC, der den Austausch berücksichtigte u. zwar endliche Ionenradien, aber nur für höchstens 0,3-fache negative „Ionen“ erhielt. Der endliche Radius wird durch die Existenz einer Elektronengrenzdicke erzwungen, die nicht unterschritten werden kann u. den Atomrand angibt. Vff. verwendet nun eine Vereinigung beider Verff.: Das Potential wird nach AMALDI u. FERMI berechnet, aber der Radius wird nach DIRAC angenommen. Im Gegensatz zu den nach der alten FERMI-Gleichung berechneten Ionisierungs- spannungen ergeben sich jetzt Verläufe, die als gutes Mittel der von Element zu Element stark schwankenden experimentellen Werte anzusehen sind. Auch die berechneten

diamagnet. Suszeptibilitäten geben jetzt die gemessenen Daten sinngemäß wieder; die Suszeptibilitätsverminderung beim Einbau der Ionen in das Krystallgitter wird theoret. abgeschätzt. (Z. Physik 101. 141—63. 20/6. 1936. Hamburg, Univ., Inst. f. theoret. Physik.) HENNEBERG.

**H. Jensen**, *Quantentheoretische Berechnung der Alkalihalogenidgitter*. Das vom Vf. entwickelte Verf. zur verbesserten Berechnung der D-Verteilung im FERMI-Atom u. -Ion (vorst. Ref.) wird zur Berechnung der Wechselwrkg. der Ionenrümpfe in den Alkalihalogeniden unter Berücksichtigung des Austauschs herangezogen. Die Darst. bestätigt das früher gewonnene Ergebnis, daß die BORNSchen Abstoßungskräfte nicht auf elektrost. Wrkgg. beruhen, sondern im PAULI-Prinzip begründet sind. Die Berücksichtigung des Austauschs erweist sich für quantitative Einzelheiten wichtig. Ohne Berücksichtigung der Deformation der Ionen werden die berechneten Gitterkonstanten um etwa 10% zu groß; die Berücksichtigung der Deformation kann jedoch nur qualitativ erfolgen, sie ergibt eine Verbesserung der Werte. Mit zunehmender Kernladungszahl der Gitterbausteine nimmt die Übereinstimmung mit den beobachteten Werten zu. Bei der Berechnung der Kompressibilitäten u. der infraroten Frequenzen ergeben sich größere Abweichungen von den Beobachtungswerten, die durch die Ausglättung des Schalenaufbaus, insbesondere der äußeren Schale, durch die statist. Methode bedingt zu sein scheinen. (Z. Physik 101. 164—85. 20/6. 1936. Hamburg, Univ., Inst. f. theoret. Physik.) HENNEBERG.

**Albert Sprague Coolidge** und **Hubert M. James**, *Wellenfunktionen für den  $1s\ 2s\ ^1S$ -Zustand des Heliums*. Mit Hilfe einer abgeänderten HYLLERAASchen Variationsmethode leiten Vff. die im Titel genannte Wellenfunktion her. Die Energie läßt sich mit einem Fehler von nur 0,005 eV bestimmen. Vff. erörtern die für das Verf. geeigneten Funktionen u. geben Wellenfunktionen des HARTREESchen u. FOCKSchen Typs sowie eine handlichere Funktion, die  $r_{12}$  nicht enthält, an. Die Funktionen werden vom Standpunkt der Polarisationsmethode von HYLLERAAS u. BETHE verglichen; die Rechnungen nach der Polarisationsmethode werden erweitert u. mit denen nach der Variationsmethode verglichen. (Physic. Rev. [2] 49. 676—87. 1/5. 1936. Harvard Univ.) HENNEBERG.

**J. Y. Beach**, *Wellenmechanische Behandlung des Heliumhydridmoleküls  $HeH^+$* . Zur Feststellung der Stabilität des Ions  $HeH^+$  wird dieses nach der Variationsmethode (Variation der effektiven Kernladung) unter Berücksichtigung der von dem Ionencharakter u. der Polarisation herrührenden Wechselwrkgg. untersucht. Als stabiler Kernabstand ergibt sich  $1,57 a_0$ . Die Dissoziationsenergie ergibt sich aus der Energie des Ions u. der in gleicher Weise berechneten Energie des He-Atoms zu 2,02 eV. Das zweifach geladene Ion  $HeH^{++}$  erweist sich dagegen als instabil. (J. chem. Physics 4. 353—57. Juni 1936. California Inst. of Technology, Gates Chemical Lab.) HENNEBERG.

**Hubert M. James** und **Albert Sprague Coolidge**, *Über den Grundzustand des Lithiums*. Ausführliche Mitt. über die C. 1936. I. 18 referierte Arbeit. (Physic. Rev. [2] 49. 688—95. 1/5. 1936.) HENNEBERG.

**Julian K. Knipp**, *Wellenmechanische Behandlung des LiH-Moleküls*. (Vgl. C. 1935. II. 2334.) Vf. führt eine neue Best. der Energien des LiH u. des  $LiH^+$  nach der Variationsmethode durch. Der unterste Zustand des Ions  $LiH^+$  ist ein  $^2\Sigma$ -Zustand, der in n. Wasserstoff u. ionisiertes Li dissoziiert. Der Zustand ist bei einer Kernentfernung von etwas mehr als  $3 a_0$  ( $a_0 =$  BOHRscher Radius) stabil. — Die nach der Variationsmethode berechnete Energie des LiH ist um mehr als 0,5 V zu klein gegenüber der beobachteten, sie läßt sich jedoch durch Einführung von Koordinaten, die von der Lage beider Außenelektronen abhängen, verbessern. (J. chem. Physics 4. 300—07. Mai 1936. Harvard Univ., Research Labor. of Physics.) HENNEBERG.

**H. Schüler** und **Th. Schmidt**, *Über das elektrische Quadrupolmoment und das magnetische Moment von  $^{63}_{29}Cu$  und  $^{65}_{29}Cu$* . Das elektr. Quadrupolmoment von  $^{63}_{29}Cu$  u.  $^{65}_{29}Cu$  wird zu  $q \approx -0,1 \cdot 10^{-24}$  bestimmt. Das Isotop 63 hat ein etwas kleineres magnet. Moment als 65, u. zwar ist  $\mu = 2,5$  für  $^{63}_{29}Cu$  u.  $\mu = 2,6$  für  $^{65}_{29}Cu$ . (Z. Physik 100. 113—16. 17/4. 1936. Potsdam, Astrophysikal. Observatorium, Inst. f. Sonnenphysik.) HENNEBERG.

**Otto Schmidt**, *Ermittlung der Bedingungen des unelastischen Stoßes mit Hilfe langsamer  $K^+$ -Ionen*. In Anlehnung an frühere (C. 1935. I. 1008) Unterss. des Vf. werden die Bedingungen des unelast. Stoßes mittels langsamer  $K^+$ -Ionen aufgesucht u. theoret. diskutiert. Ferner wird der Stoßcharakter aus massenspektrograph. Verteilungskurven ermittelt. Ergebnisse: Die untersuchten Gase lassen sich in 2 Klassen ein-

teilen: In der 1. Klasse (Hg, X, Kr, Ar, Ne; O<sub>2</sub>, N<sub>2</sub>; CH<sub>3</sub>Cl, CO<sub>2</sub>) erfolgen die Stöße elast., dagegen in der 2. Klasse (C<sub>4</sub>H<sub>10</sub>, C<sub>2</sub>H<sub>6</sub>, CH<sub>4</sub>; C<sub>4</sub>H<sub>8</sub>, C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>; C<sub>4</sub>H<sub>6</sub>; C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>; CO; NH<sub>3</sub>; He; H<sub>2</sub>) mehr oder weniger unelast. Dieses unterschiedliche Verh. entspricht der Höhe des Abstoßungsexponenten  $n$  bzw. der Elektronendichte  $\rho$ , die die „Weichheit“ oder „Härte“ der Gasmoll. kennzeichnen. Die Gase mit großem  $n$  („harte“ Moll.) verhalten sich bei den Stößen rein elast. u. besitzen symm. Verteilungskurven, während für die besonders „weichen“ Moll. der 2. Klasse das Umgekehrte gilt. Der Dipolcharakter der Moll. hat keinen merklichen Einfluß auf den Stoßcharakter. Ferner ist zwar ein gewisser Parallelismus mit der Zahl der Freiheitsgrade vorhanden, aber nicht durchweg erfüllt. Auch die Größe der aufzuwendenden Spaltungsenergie erweist sich nicht als der ausschlaggebende Faktor. Vielmehr ist der Stoßcharakter durch die Länge der Stoßzeit bedingt, die ihrerseits wieder von der „Weichheit“ bzw. „Härte“ des gestoßenen Gasmol. abhängt u. der Übergangswahrscheinlichkeit entsprechen muß. Neben der Stoßzeit ist der Energieinhalt von Bedeutung. (Z. Elektrochem. angew. physik. Chem. 42. 8—20. Jan. 1936. Ludwigshafen a. Rh., Hauptlab. der I. G. FARBENINDUSTRIE AKT.-GES.) ZEISE.

**A. J. Dempster**, *Ionenquellen für die Massenspektroskopie*. Vf. prüft 3 spektroskop. Methoden zur Anregung von Spektren als mögliche Quellen für positive Strahlen. Ein niedergespannter Bogen, der mechan. unterbrochen wird, liefert positive Ionen, obgleich die Quelle nicht konstant ist. Die Entladung eines großen Kondensators, der zwischen Metallelektroden auf 60 kV aufgeladen wurde, stellt keine befriedigende Quelle positiver Ionen dar. Dagegen ist ein mit hoher Frequenz wechselnder Bogen eine sehr gut geeignete Quelle. Die Ionen können in der Weise beschleunigt werden, daß sie ein Bündel bilden; mit Hilfe der THOMSONSchen Parabelmethode läßt sich dann zeigen, daß mehrfach geladene Ionen der Elektrodensubstanzen in allen untersuchten Fällen gebildet werden. (Rev. sci. Instruments [N. S.] 7. 46—49. Jan. 1936. University of Chicago.) G. SCHMIDT.

**W. Ewart Williams**, *Lichtwellen als Längeneinheiten*. Die früher (C. 1936. II. 585) vom Vf. angegebene Wellenlänge der roten Cd-Linie in gewöhnlicher Luft ist durch den Wert  $6438,4691 \cdot 10^{-10}$  m zu ersetzen. Dieser ergibt sich durch Mitberücksichtigung der Messungen von BENOIT, FABRY u. PEROT. Die früher angegebene Vakuumwellenlänge enthält bereits die entsprechende Korrektur. (Nature, London 135. 917. 1/6. 1935. London, King's College.) ZEISE.

**P. Cermak und H. Schoeneck**, *Dunkle Streifen in den Spektren von akustischen und optischen Doppelgittern*. Die Vers.-Anordnung ist für den akust. Fall folgende: Ein paralleles (weißes oder einfarbiges) Lichtbündel geht durch einen Trog, in dessen Fl. (Toluol) mit einem Quarz (Grundfrequenz 779 kHz) stehende Ultraschallwellen erzeugt werden; der Lichtstrahl wird dann an einem ebenen Spiegel reflektiert u. passiert nochmals den Trog. Die entstehenden Beugungsspektren werden beobachtet. Im opt. Fall ist die Anordnung im Prinzip die gleiche, nur daß entweder an Stelle des Troges ein opt. Strichgitter gesetzt wird, oder daß zwei gleiche Strichgitter an Stelle von Trog u. d. Spiegel treten. Jede Anordnung hat das gemeinsame Merkmal, daß das Licht nacheinander zwei gleiche Gitter passiert. Hierbei werden in den Beugungsspektren dunkle Streifen beobachtet, deren Abstand proportional der Gitterkonstanten u. umgekehrt proportional der Entfernung der beiden Gitter u. der Ordnungszahl der Spektren ist. (Ann. Physik [5] 26. 465—73. Juli 1936. Gießen, Univ., Physikal. Inst.) FUCHS.

**Albert Arnulf**, *Über das Ultraviolettpektrum des Nachthimmels*. Vf. hat mit einem lichtstarken Spektrographen (Öffnung  $f:1$ ) an verschiedenen Orten eine Reihe von UV-Spektren des Nachthimmels aufgenommen mit Belichtungszeiten von 5 bis 18 Stdn. In einer Tabelle werden die gemessenen Wellenlängen u. ihre Intensitäten zusammengestellt. Es zeigt sich, daß die Existenz von Linien oder Banden unterhalb von  $3030 \text{ \AA}$  nicht mit Sicherheit nachgewiesen werden kann. (C. R. hebdom. Séances Acad. Sci. 202. 1412—14. 27/4. 1936.) GÖSSLER.

**Robert Guillien**, *Die Bande A im flüssigen Sauerstoff*. Der Sauerstoff der Atmosphäre besitzt eine Absorptionsbande bei  $7595 \text{ \AA}$  mit vier Zweigen ( $P_1 P_2 R_1 R_2$ ). In diesem Spektralgebiet besitzt der fl. Sauerstoff ebenfalls eine Bande, die aber ein ganz anderes Aussehen hat. Die Absorption beginnt langsam bei  $7425 \text{ \AA}$ , erreicht ein Maximum bei  $7635 \text{ \AA}$  u. fällt dann sehr schnell ab bis  $7735 \text{ \AA}$ . Zum Vergleich der Absorption für verschiedene Werte von  $\rho$  muß der Wert von  $\alpha = (-4\pi \cdot 3 \cdot 10^{10} / \rho) \cdot f(\infty/\lambda) d(1/\lambda)$  bestimmt werden. Die Messungen ergeben für reinen Sauerstoff bei  $-195,6^\circ$ :  $\alpha_1 = 1,2 \cdot 10^{12}$ , für Sauerstoff mit etwas N<sub>2</sub> vermischt:  $\alpha_2 = 0,25 \cdot 10^{12}$  u.

für den atmosphär. Sauerstoff:  $\alpha_3 = 0,16 \cdot 10^{12}$ . Weiter werden noch Banden bei 8150, 9190 ( $^3\Sigma \rightarrow ^1\Sigma$ ) u. die Bande 6895 Å, die der Bande *B* des gasförmigen O<sub>2</sub> entspricht, gefunden u. ihre Entstehung diskutiert. (C. R. hebd. Séances Acad. Sci. 202. 1423—25. 27/4. 1936.) GÖSSLER.

**Etienne Vassy**, *Einfluß der Temperatur auf das Absorptionsspektrum des Ozons*. Die Absorptionskoeff. des Ozons der Atmosphäre u. des im Laboratorium hergestellten zeigen eine auffallende Differenz. Vf. untersucht mit einem Hilger E 31 u. einem 30 cm langen Absorptionsrohr den Einfluß der Temp. auf die Banden im Gebiet von 3372 u. 3151 Å. Die Aufnahmen werden bei  $-80$  u.  $+20^\circ$  gemacht u. das Verhältnis der Absorptionskoeff. bei  $-80$  u.  $+20^\circ$  in einer Tabelle mitgeteilt. Der Unterschied des Absorptionskoeff. wird durch die tiefe Temp. erklärt, bei der sich das atmosphär. Ozon befindet. (C. R. hebd. Séances Acad. Sci. 202. 1426—28. 27/4. 1936.) GÖSSLER.

**J. H. Hsu**, *Die Feinstruktur der Absorptionsbande des Wasserdampfes bei 0,94  $\mu$* . Vf. untersucht mit einem Konkavgitter von 2 m Krümmungsradius u. 6000 Strich pro cm die Feinstruktur der bekannten H<sub>2</sub>O-Dampfbande bei 0,94  $\mu$ . Ein Rotfilter ließ nur die Wellenlängen über 6000 Å hindurch. Die Aufnahmen wurden auf EASTMAN-Neocyaninplatten gemacht, die vor der Aufnahme in Ammoniak übersensibilisiert wurden. Trotzdem waren bei einer Spaltbreite von 0,15 mm 30—50 Stdn. Belichtung nötig. Als Wellenlängennormalen dienten Hg-Linien 4916 u. 4358 Å in zweiter Ordnung. Die Aufnahmen wurden mit einem HILGER-Komparator u. einem MOLL-Mikrophotometer ausgemessen. 28 Linien zwischen 9300 u. 9500 Å wurden beobachtet. Die Bande zeigt Dublettecharakter. Das H<sub>2</sub>O-Molekül hat Dreiecksform mit dem Sauerstoffatom an der Spitze des stumpfen Winkels. Die Linien stimmen fast vollständig mit den Absorptionslinien im Sonnenspektrum überein, die von ABNEY im Jahre 1880 gefunden wurden. (Chin. J. Physics 1. Nr. 3. 59—67. 1935.) GÖSSLER.

**Maurice Désirant und André Minne**, *Über die Fluktuationsbanden des Tellurdampfes*. Mit einem Dreiprismenspektrographen von JOBIN-YVON (Dispersion 10 Å/mm im Gebiet von 5500—6000 Å) untersuchen Vff. die Banden von Te<sub>2</sub> bei 5250 Å. Bei der großen Dispersion werden die Banden vollständig aufgel. Es werden zwei nach rot abgeschattete Bandensysteme beobachtet. Die eine Serie beginnt bei der Grenze des Hauptsystems u. reicht bis 6100 Å, die zweite Serie schließt sich hier an bis 6500 Å. Das Molekül Te<sub>2</sub> dissoziiert in Atome  $^3P^2 + ^1D^2$ . Der Wert der Dissoziationsenergie  $D''$  ist 2,2 Volt. (C. R. hebd. Séances Acad. Sci. 202. 1272—73. 6/4. 1936.) GÖSSLER.

**Joseph Kaplan**, *Zwei Nachleuchterscheinungen in Stickstoff*. Vorläufiger Bericht über folgende Erscheinungen: 1. Die relativen Intensitäten der 2. positiven Banden 4356 u. 4344 Å sind im Nachleuchten andere als in der elektr. Entladung. 2. Wenn eine schwache Entladung durch akt. N<sub>2</sub> geht, wird das Nachleuchten ausgelöscht; das Spektrum ist durch die 4. positiven Banden gekennzeichnet, die im nicht-nachleuchtenden N<sub>2</sub> in einer schwachen Entladung nicht erscheinen. Wenn eine solche Entladung durch das nordlichtähnliche Nachleuchten geht, wird ein viel helleres gelbes Aufblitzen beobachtet, dessen Spektrum die 1. negativen Banden von N<sub>2</sub><sup>+</sup> u. einige der 1. positiven Banden enthält. Der Ursprung des Nordlichtspektrums liegt hier nach wahrscheinlich in einer Anregung des akt. „Nordlicht-N<sub>2</sub>“. (Bull. Amer. physic. Soc. 11. Nr. 2. 12. 1/6. 1936. Los Angeles, Univ. of Calif.) ZEISE.

**Joseph Kaplan**, *Hochdrucknachleuchten in Stickstoff*. (Vgl. C. 1935. I. 2690.) Das Nachleuchten in N<sub>2</sub> wird bei höheren Drucken als früher in einer Entladung untersucht. Mit steigendem Druck nimmt die Intensität derjenigen GOLDSTEIN-KAPLAN-Banden, die vom Schwingungszustand  $v' = 1$  ausgehen, relativ zu den von  $v' = 0$  ausgehenden Banden zu. Dies scheint auf einer Zunahme der Stoßzahl zwischen metastabilen N<sub>2</sub>-Moll. mit steigendem Druck zu beruhen. Gleichzeitig weist diese Beobachtung auf einen gewissen Mechanismus hin, der die lange Dauer des Nachleuchtens erklärt (Prädissoziation im Zustand  $v' = 1$  u. hierdurch dauernde Nachlieferung der metastabilen Atome). (Bull. Amer. physic. Soc. 11. Nr. 3. 6. 1/6. 1936. Los Angeles, Univ. of Calif.) ZEISE.

**Gösta W. Funke**, *Das Absorptionsspektrum des NH*. (Vgl. C. 1935. II. 3890.) Die NH-Bande bei 3360 Å wird erneut, u. zwar mit erheblich größerer Dispersion (0,9 Å/mm in der 2. Ordnung eines Konkavgitters) in Absorption aufgenommen. Die *Q*-Zweige sind vollkommen aufgel., außerdem sind die *P*- u. *R*-Linien gut sichtbar. Hierdurch wird es möglich, die Analyse nach kleineren Werten der Rotationsquantenzahl *K* auszudehnen. Die Linien sind in Absorption wegen der niedrigeren Temp. erheblich schärfer als auf den früheren Emissionsaufnahmen. Die Temp. des absorbierenden

Gases entspricht derjenigen einer Leuchtgasflamme (etwa 1600°). Aus den Wellenlängenmessungen folgt, daß die im Falle des NH besonders große  $\Delta$ -Aufspaltung anscheinend nicht nur für  ${}^3I_0$ , sondern auch für  ${}^3I_1$  bereits im rotationslosen Zustand vorhanden ist, während die Aufspaltung von  ${}^3I_2$  entsprechend der theoret. Erwartung für die ersten  $K$ -Werte äußerst klein ist. Ähnliches gilt für das isoelektron. Ion  $\text{OH}^+$ . Aus der Form der Kurven, die den Betrag der Aufspaltung in Abhängigkeit von  $K$  darstellen, geht ferner hervor, daß die Kernschwingungen von großem Einfluß auf die  $\Delta$ -Aufspaltung sind; ihre Wrkg. besteht in einer Auflockerung der Koppelung zwischen den Vektoren  $\Delta$  u.  $S$ , sowie einer entsprechenden Annäherung an den Koppelungsfall (b). Verss., die 1  $\leftarrow$  0-Bande in Absorption zu erhalten, bleiben erfolglos; dies beruht auf der Gleichheit von  $r_e$  für den Grund- u. Anregungszustand. Im Zusammenhang hiermit vergleicht Vf. die  $r_e$ - u.  $\omega_e$ -Werte für ionisierte Hydride u. neutrale isoelektron. Moll. (Z. Physik **101**. 104—12. 1936. Stockholm, Univ., Physikal. Inst.) ZEISE.

**Yoshio Ishida und Tadshi Tamura**, Über die Störung der Ne I-Terme. Auf Grund der Analyse des Ne I-Spektrums ist die Elektronenkonfiguration als  $1s^2 2s^2 2p^5 n x$  bekannt, u. die Spektralserien konvergieren zu zwei verschiedenen Grenzwerten. Der Grund hierfür ist die  $JJ$ -Kopplung. Die Analyse des Ne II-Spektrums ergibt für den Dublettermabstand  $780 \text{ cm}^{-1}$ . PASCHEN findet diesen Wert von  $780 \text{ cm}^{-1}$  für alle Serien mit Ausnahme der Folgen:  $2p^5 n p ({}^{1/2}, {}^{1/2})_0 : m p_1$ ,  $2p^5 n p ({}^{1/2}, {}^{1/2})_2 : m p_2$ ,  $2p^5 n p ({}^{3/2}, {}^{3/2})_0 : m p_3$  u.  $2p^5 n p ({}^{3/2}, {}^{1/2})_1 : m p_{10}$ . Vff. untersuchen mit Hilfe der Störungstheorie diese Folgen u. finden für alle Serien die konstante Verschiebung von  $780 \text{ cm}^{-1}$  oder 0, wie es von der HUNDSCHEN Theorie verlangt wird. (Sci. Pap. Inst. phys. chem. Res. **29**. 9—18. März 1936. [Orig.: engl.]) GÖSSLER.

**Birendra Kumar Chakraborti**, Über einen neuen Typus von Absorptionsbanden von Kaliumdampf. Frühere Verss. über die im Absorptionsspektrum von K-Dampf auftretenden diffusen Linien in der Nähe der Linien der Hauptserie werden mit größerer Dispersion (1,2 Å in der 2. Ordnung eines 15-Fuß-Gitters) bei höheren Drucken (bis 250 mm Hg) wiederholt. Als Lichtquelle dient der positive Krater eines Kohlelichtbogens. Die gefundenen Linien werden mikrophotometr. ausgemessen. Untersuchtes Gebiet: 4100—2800 Å. Bei kleinen Drucken treten nur wenige Linien auf. Mit steigendem Druck erscheinen auf beiden Seiten der Linien der Hauptserie immer mehr breite, diffuse, keine Feinstruktur zeigende Linien, vor allem bei dem 4., 5. u. 6. Gliede jener Serie, wo sie reguläre Bandenköpfe darzustellen scheinen (bei 3218 bzw. 3103 u. 3035 Å). Die Entstehung dieser Bandenköpfe sucht Vf. in Anlehnung an Überlegungen von FRANCK, KUHN u. WINANS durch die Annahme zu deuten, daß locker gebundene Polarisationsmoll. (durch VAN DER WAALSsche Kräfte zusammengehalten) im Dampf vorliegen, die im unteren Zustand prakt. nur 2, im oberen Zustande dagegen 4 oder 5 Schwingungsterme besitzen, entsprechend einer festeren Bindung in diesem Zustande. Die Potentialkurve dieser Moll. soll ein deutliches Minimum aufweisen. Durch die geringe Festigkeit der Bindung würde sich auch die Tatsache erklären lassen, daß keine Rotationsstruktur beobachtet wird. Aus demselben Grunde dürfte es unwahrscheinlich sein, daß jene Linien in Emission auftreten. — Ferner findet Vf. bei Drucken zwischen 200 u. 250 mm Hg eine neue Absorptionsbande zwischen 2890 u. 2950 Å. (Indian J. Physics Proc. Indian Ass. Cultivat. Sci. **10**. 155—61. Mai 1936. Calcutta, Presidency College, Phys. Res. Lab.) ZEISE.

**Ny Tsi-Zé und Weng Wen-Po**, Das Absorptionsspektrum von Rubidium. Neben den Linien der Hauptserie der Alkalimetalle sind Linien u. Banden bekannt, die KUHN locker gebundenen Molekülen zuschreibt. Vff. haben das Absorptionsspektrum von Rb untersucht u. außer den bereits bekannten Linien u. Banden eine Reihe neuer Linien gefunden. Es wurde ein Stahlrohr von 80 cm Länge u. 2,8 cm Durchmesser mit aufgekitteten Quarzfenstern benutzt. Die Temp. variierte zwischen 350 u. 550°. Sämtliche neu gefundenen Linien sind in einer Tabelle mitgeteilt u. in Serien klassifiziert. (C. R. heb. Séances Acad. Sci. **202**. 1428—30. 27/4. 1936.) GÖSSLER.

**S. Datta**, Über die Absorptionsspektren und den Grundzustand des Ce IV-Ions. Die Frage, ob der Grundzustand des Ce IV-Ions ein 4f- oder 5d-Zustand ist, ist vielfach untersucht, aber bisher nicht eindeutig entschieden. GIBBS u. WHITE (C. **1929**. II. 3211) haben das Funkenspektrum von Ce untersucht u. das Dublett 2778 u. 2436 Å dem Übergang  $6 {}^2S_{1/2} - 6 {}^2P_{1/2}$  zugeordnet. BOSE u. DATTA (C. **1931**. II. 2282) haben die Absorptionsbanden von Ce IV im Gebiet von 3000—2100 Å untersucht. Die Banden bei 2960 u. 2550 Å werden dem Übergang  $4 {}^2F_{7/2} - 5 {}^2D_{7/2}$  zugeschrieben. Messungen der magnet. Rotationsdispersion führen ebenfalls zu der Annahme eines  $4 {}^2F_{7/2}$ -Grund-

zustandes. Um eine endgültige Entscheidung zu treffen, untersucht Vf. die Absorptionsspektren von Cer-haltigen Salzlsgg. mit Doppelmonochromator u. Photozelle. Die Resultate zeigen, daß alle Banden dem Übergang  $4^2F_{7/2} - 5^2D_{7/2}$  zuzuordnen sind. (Sci. and Cult. 1. 437—38. 1935. Calcutta, Univ., Palit Physic. Lab.) GÖSSLER.

**Tage Heimer**, *Das Termschema des Golddeutrids*. (Vgl. C. 1936. I. 3643.) Das Bandenspektrum von AuD wird im elektr. Lichtbogen aufgenommen, wobei als negative (obere) Elektrode eine Punktlampenelektrode benutzt wird, die in einer D<sub>2</sub>-Atmosphäre von 50—60 mm Hg direkt gegen das Metall brennt. Die Aufnahmen werden mit Dispersionen von 1,7—10 Å/mm durchgeführt. Die Analyse umfaßt 29 Banden, von denen die meisten dem System  $1^1\Sigma^* - 1^1\Sigma$  u. die übrigen dem System  $1^1\Sigma^{**} - 1^1\Sigma$  angehören. Eine Isotopicaufspaltung ist nicht sichtbar (unzureichendes Auflsg.-Vermögen). Durch die Analyse werden für den Grundzustand die Schwingungsterme  $v = 0$  bis  $v = 10$ , für den Anregungszustand  $1^1\Sigma^*$  die Terme  $v = 0$  bis  $v = 5$  u. für den Anregungszustand  $1^1\Sigma^{**}$  die Terme  $v = 0$  u.  $v = 1$  festgelegt. Die Termwerte zeigen in allen 3 Zuständen einen regelmäßigen Verlauf u. gehören auch bei den höchsten Rotationsquantenzahlen  $J$  der Beziehung  $F(J) = B_v J(J+1) + D_v J^2(J+1)^2$ . Die in der üblichen Weise berechneten Bandenkonstanten u. die aus den Kernschwingungsdifferenzen errechneten Dissoziationsenergien haben folgende Werte:

Zustand	$B_e$	$\alpha_e$	$r_e \cdot 10^8$	$\omega_e$	$2x_e \omega_e$	$3y_e \omega_e$	$D$ (Volt)	$v_e$
$1^1\Sigma$	3,640	0,075	1,525	1634,0	42,5	-0,2	3,7	0
$1^1\Sigma^*$	3,036	0,103	1,671	1196,0	69,8	-1,8	1,1	27 644
$1^1\Sigma^{**}$	2,961	0,079	1,691	1165,4	43,7	—	1,9	38 538

(Z. Physik 101. 121—28. 1936. Stockholm, Univ., Physikal. Inst.) ZEISE.

**Ernst Ganz**, *Über das Absorptionsspektrum von Wasser, wässrigen Lösungen und Alkoholen zwischen 0,70—0,95  $\mu$* . Das Absorptionsspektrum von W. wird mit einem 3-Prismenspektrographen zwischen 0,70 u. 0,95  $\mu$  in Abhängigkeit von der Temp. u. dem Reinheitsgrad untersucht u. durch die BUNSENSENE Absorptionskonstante  $k$  in  $\log(I_1/I_2) = -k(d_1 - d_2)$  dargestellt ( $I_1, I_2 =$  Intensitäten, die von den Schichten  $d_1, d_2$  hindurchgelassen werden). Die Absorptionskonstante nimmt zwischen 12 u. 87° mit steigender Temp. linear zu. Zwischen der Absorptionskonstante im Maximum der Absorption u. der D. des W. besteht Proportionalität. Die Beobachtungen stimmen im wesentlichen mit denen von COLLINS (C. 1926. I. 2650) überein. — Eine Wiederholung der Unters. von LANGE u. SCHUSTERUS (C. 1932. II. 3838) über die Abhängigkeit der Absorption des W. vom Reinheitsgrad liefert innerhalb der Fehlergrenzen von  $\pm 2\%$  keinen Unterschied zwischen Leitungswasser, dest. W. u. Leitfähigkeitswasser. Die Absorptionskonstante im Maximum stimmt für das Leitungs- u. einmal dest. W. mit den Ergebnissen jener Autoren überein; dagegen kann der von jenen Autoren gefundene Unterschied zwischen den Absorptionskurven von einmal u. zweimal dest. W. im untersuchten Bereiche nicht bestätigt werden. — Die Absorption von wss. Lsgg. wird kurz gestreift; ausführliche Mitteilung entsprechender Verss. soll folgen. Die Beobachtungen deuten darauf hin, daß die Molekülstruktur des W. durch gel. Substanzen in ähnlicher Weise wie durch Temp.-Änderungen beeinflusst wird. Vf. gelangt zu der Folgerung, daß die von BERNAL u. FOWLER (C. 1933. II. 3237) angenommene „quasikristalline“ Struktur des W. durch kleine Ionen verfestigt, durch große gestört wird. — Ferner untersucht Vf. die Temp.-Abhängigkeit von 3 Absorptionsbanden der 4 ersten Alkohole u. vergleicht die Ergebnisse mit vorliegenden Messungen. — Schließlich wird das gesamte Absorptionsspektrum des W. zwischen 0,18  $\mu$  bis 2,5 m graph. dargestellt. (Ann. Physik [5] 26. 331—48. Juni 1936. München, Univ., Physikal. Inst.) ZEISE.

**Jakob Kunz**, *Farbenercheinungen in „kolloidalen“ Kaliumdämpfen*. Verbindet man ein mit H<sub>2</sub> gefülltes Rohr, das fl. K bei 350° enthält, mittels Hahn mit einem zweiten evakuierten Rohr u. öffnet den Hahn plötzlich, so erscheint in dem zweiten Rohr ein intensiv gefärbter Dampf. Im polarisierten Licht treten verschiedene Farben auf, auch ändert sich die Farbe von der Eintritts- zur Austrittsstelle (blau) des Rohres. Die Erscheinung durch nur kurze Zeit, da der Dampf sich rasch kondensiert; der Nd. ist stark photoelektr. (Physik. Z. 37. 415. 1/6. 1936. Urbana, Illinois USA., Univ.) WEIBKE.

\* **P. Pringsheim** und **H. Vogels**, *Polarisation der Lumineszenz von an kolloiden Gelen adsorbierten Farbstoffen*. Vf. messen die Polarisation der Lumineszenz mehrerer

\*) Fluoreszenz v. Mineralien vgl. S. 1692; v. organ. Verb. vgl. S. 1738.

Farbstoffe, die an  $\text{SiO}_2$ -Gel aus verschiedenen Lösungsmm. adsorbiert wurden. Das Gel wurde in Körnern von 1 mm Durchmesser verwendet. Es werden bzgl. ihrer Adsorbierbarkeit drei Gruppen von Farbstoffen unterschieden: 1. Farbstoffe, die rasch u. vollständig adsorbiert werden (z. B. Tripaflavin), 2. solche, die nur langsam u. unvollständig gebunden werden (Acridin) u. 3. solche, die nicht adsorbiert werden (Fluorescein). Zur Messung wird das z. B. mit Tripaflavin beladene  $\text{SiO}_2$ -Gel in eine Zuckerlsg. eingebettet, deren Brechungsexponent mit dem des  $\text{SiO}_2$ -Gels übereinstimmt. Die Bestst. liefern nach Anbringung der erforderlichen Korrekturen im Maximum eine Polarisation von etwa 50%. Bei Verwendung anderer Lösungsmm. als W. kann der Grad der Polarisation wesentlich anders sein; diese Unterschiede werden diskutiert. Es wird schließlich zu der Frage Stellung genommen, ob die Fluoreszenz auf die Moll. oder die Ionen zurückzuführen ist; Vff. nehmen bei den untersuchten Farbstoffen die Ionen als wirksam an. (J. Chim. physique **33**. 261—71. 25/4. 1936. Bruxelles, Univ., Lab. de Chimie, Faculté des Science appliquées.) JUZA.

**E. Pickup**, *Anomale Werte der Gitterkonstanten bei Elektronenbeugung*. Vf. weist auf die Abweichungen bei der Best. der Gitterkonstanten mittels Elektronen- bzw. Röntgeninterferenzen hin. (Nature, London **137**. 1072. 27/6. 1936. Manchester, Univ., Physical Lab.) BOERSCH.

**G. I. Finch** und **H. Wilman**, *Elektronenbeugung an Graphit*. (Vgl. C. 1936. I. 3547.) Bei der Durchstrahlung von Graphit mit schnellen Elektronen treten „Extra-ringe“ u. verbotene Interferenzen auf. Es wird gezeigt, daß diese Interferenzen nicht auf Verunreinigungen u. auf Änderungen der Gitterkonstanten in der Kristalloberfläche zurückzuführen sind. Sie entstehen außerdem nur bei dünnen Kristallen. Dagegen sind die durch Streuung an dickeren Kristallen entstandenen Kikuchilini in vollständiger Übereinstimmung mit den Erwartungen nach den Resultaten der Röntgenstrukturanalyse. Durch die geringe Ausdehnung der Kristalle kann der wirksame Netzebenenabstand ein Vielfaches des ursprünglichen werden. Hierdurch können Interferenzen mit gebrochenen Ordnungen der n. LAUE-Indizes auftreten u. ebenso Interferenzen, die sonst infolge des Strukturfaktors verboten sind. (Proc. Roy. Soc., London. Ser. A. **155**. 345. 2/6. 1936. Imperial College of Science and Technology.) BOERSCH.

**N. A. Schischakow**, *Über die Struktur der Oberfläche des oxydierten Eisens*. Durch Elektronenbeugungsaufnahmen wird nachgewiesen, daß durch Erhitzen auf 600° oxydiertes Eisen mit einer Schicht von  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  bedeckt ist u. nicht, wie DANKOW (C. 1935. II. 1507) angibt, mit  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ . Vf. hat hierbei die von ihm u. TATARINOWA (C. 1935. I. 3885) beschriebene Anordnung für die Aufnahme benutzt u. zeigt, daß sie entgegen den Einwänden von FINCH u. QUARRELL (C. 1934. II. 1893) genaue Vermessungen gestattet. (C. R. Acad. Sci., U. R. S. S. [russ.: Doklady Akademii Nauk S. S. R.] **1935**. I. 458—61. Leningrad, Zement-Inst.) STACKELBERG.

**H. G. Hopkins**, *Die Oberflächenstruktur polierter Spaltflächen von Calcit*. Es wird durch Ätzvers. u. Elektronenbeugungsaufnahmen bestätigt, daß die Oberfläche einer polierten Calcitspaltfläche kristallin ist. Der Polierprozeß bricht die Oberfläche in kleine Blöcke, die kleine Winkel miteinander bilden. Das Verhältnis des zerstörten zum unzerstörten Bereich wächst mit fortschreitendem Polierprozeß. (Philos. Mag. J. Sci. [7] **21**. 820—29. April 1936.) BÜSSEM.

**L. P. Molkow** und **I. W. Wikker**, *Gegenseitige Löslichkeit der Carbide schwererschmelzender Metalle*. Die fein gepulverten u. gemischten Carbide werden zu kleinen Zylindern gepreßt u. einige Stdn. auf 1500—2000° erhitzt, also nicht geschmolzen. Die röntgenograph. Unters. zeigt, daß weitgehende Mischkristallbildung eintritt. Untersucht werden die Systeme: TiC-WC, VC-WC, TiC-Mo<sub>2</sub>C, VC-Mo<sub>2</sub>C, TiC-Cr<sub>3</sub>C<sub>2</sub>, bei denen TiC bzw. VC große Mengen des anderen Carbids (bis 90%) isomorph aufzunehmen vermag; TiC-VC bilden eine lückenlose Mischkristallreihe; Mo<sub>2</sub>C-WC zeigt bis 53% WC nur das Mo<sub>2</sub>C-Gitter; Cr<sub>3</sub>C<sub>2</sub>-W<sub>2</sub>C scheinen miteinander eine Verb. mit tetragonalem Gitter ( $a = 4,37 \text{ \AA}$ ,  $c = 6,42 \text{ \AA}$ ) zu bilden. Auch einige Proben TiC-Mo<sub>2</sub>C-WC-VC u. TaC-WC-Mo<sub>2</sub>C werden untersucht. Ferner wird die Härte von verschiedenen Proben, die aus gemischten Carbiden u. etwa 10% Kobalt bestehen, untersucht. (Metal Ind. Herald [russ.: Westnik Metallopromyslennosti] **16**. Nr. 6. 75—82. 1936.) STACK.

**Milton S. Plessert** und **Richard F. Baker**, *Über die elastischen Konstanten eines anisotropen Festkörpers*. Zur Reduzierung der Zahl der elast. Konstanten eines anisotropen Mediums dienen die GREENSchen u. die CAUCHYSchen Beziehungen. Die letzteren basieren allgemein auf mkr. Betrachtungen der Struktur des Körpers. Die Vff. leiten die CAUCHYSchen Beziehungen in einer sehr einfachen Weise ab, indem sie

3 Divergenzfunktionen des „stress“-Tensors bilden. Die Anwendungsmöglichkeit dieser makroskop. Methode ist in jedem Falle zu prüfen. MURNAGHAN's (Proc. Nat. Acad. Sci., U. S. A. 14 [1928]. 889) Ergebnis, daß nur für isotrope Körper die potentielle Energie eine Funktion des „strains“ ist, stimmt nicht. (Bull. Amer. physic. Soc. 11. Nr. 4. 13. 5/6. 1936. New York, Univ. of Rochester.)

FAHLENBRACH.

**Paul Gombás**, *Zur Theorie der metallischen Bindung*. II. (I. vgl. C. 1936. II. 940.) Das vom Vf. vorgeschlagene statist. Metallmodell wird ausgearbeitet, indem für die Ionen die mit dem Elektronenaustausch korr. Verteilungsfunktion nach THOMAS, FERMÍ u. DIRAC zugrunde gelegt wird. Erstrebt wird eine möglichst genaue Berechnung der dem früheren Verf. unzugänglichen Sublimationswärme  $S$ , nachdem Gitterkonstante  $\delta$  u. -energie  $U$  bereits in I. unter Benützung HARTREEScher Eigenfunktionen, also nicht statist. bestimmt waren. Zur Prüfung der Genauigkeit wird für K, Rb, Cs nicht nur  $S$ , sondern auch  $\delta$  u.  $U$  neu berechnet, u. zwar ohne numer. Integration u. ohne Verwendung empir. oder halbempir. Parameter. Die Übereinstimmung mit der Erfahrung ist befriedigend u. kann, wie am Beispiel des K gezeigt wird, durch plausible Annahmen noch verbessert werden. (Z. Physik 100. 599—614. 22/5. 1936. Budapest, Univ., Inst. f. theoret. Physik.)

HENNEBERG.

**E. Goens und E. Schmid**, *Elastische Konstanten, elektrischer Widerstand und thermische Ausdehnung des Magnesiumkristalls*. Die zu den Messungen verwendeten zylindr. Einkristallstäbe wurden aus 99,95%ig. Mg teils direkt aus der Schmelze, teils durch Rekristallisation nach krit. Kaltreckung hergestellt. Von den elast. Hauptkonstanten ergaben sich für die  $S_{i,k}$  (spezif. Dehnung u. spezif. Drilling) folgende Werte für Zimmertemp. in  $10^{-13}$  [qcm/dyn]:  $S_{11} = 22,1_5$ ;  $S_{12} = -7,7$ ;  $S_{13} = -4,9$ ;  $S_{33} = 19,7_6$ ;  $S_{44} = 60,3$ ; daraus berechnen Vff. die Werte für die Hauptelastizitätsmoduln  $C_{i,k}$  in  $10^{11}$  [dyn/qcm] (gleiche Reihenfolge): 5,85; 2,50; 2,08; 6,10; 1,66. Mischkristallbildung mit Zn ist von geringem Einfluß auf die elast. Konstanten. — Die Widerstandsmessungen wurden nach der Stromspannungsmethode mit einem DIESELHORST-Kompensator ausgeführt, die Proben befanden sich dabei in einem Petroleumbad. Die lineare Abhängigkeit der Widerstandswerte von der kristallograph. Orientierung ist erfüllt; die spezif. Widerstände parallel u. senkrecht zur hexagonalen Achse ergaben sich bei  $18,0^\circ$  wie folgt:  $\rho_{\parallel} = 3,77_5 \cdot 10^{-6}$ ;  $\rho_{\perp} = 4,53_0 \cdot 10^{-6} \Omega \cdot \text{cm}$ . Weiterhin wurden die relativen elektr. Widerstände im Temp.-Gebiet von  $+100$  bis  $-269^\circ$  bestimmt. — Die Best. der therm. Ausdehnung parallel u. senkrecht zur hexagonalen Achse wurde in einem HENNINGSchen Rohr aus Quarzglas bei Temp. von  $+200$  bis  $-252^\circ$  vorgenommen, die Meßwerte werden im einzelnen mitgeteilt. — Eine ausführliche Diskussion ihrer Ergebnisse im Vergleich mit Messungen von BRIDGMAN (vgl. u. a. C. 1932. I. 2806) führt Vff. zu dem Schluß, daß ihre Werte für die Hauptelastizitätskonstanten u. die therm. Ausdehnung genauer, die für die aus den Hauptkonstanten zu berechnenden Kompressibilitäten dagegen weniger genau sind als die von BRIDGMAN. — Die Anisotropie der physikal. Eigg. des Mg ist wesentlich geringer als die vom Zn u. Cd, aber z. T. doch größer, als man bei der nahen Übereinstimmung des Mg-Gitters mit dem der hexagonal dichtesten Kugelpackung ( $c/a = 1,625$ ) erwarten sollte. (Physik. Z. 37. 385—91. 1/6. 1936. Berlin, Physikal.-Techn. Reichsanstalt; Bitterfeld, Elektron.-Vers.-Anstalt der I. G. Farbenind. A.-G.) WEIBKE.

**Hermann Auer**, *Magnetische Suszeptibilität und Zustandsänderung des vergütbaren Systems Aluminium-Kupfer*. Vf. benützt erstmalig Suszeptibilitätsmessungen an vergütbaren paramagnet. Legierungen zur Deutung atomarer Vorgänge während der Ausscheidungshärtung. Das bisher gut untersuchte System Al-Cu wird für diese Unters. herangezogen. Zwei Meßgeräte, die nach der GOUYschen Waagemethode arbeiten, werden entwickelt. Das erste gestattet Suszeptibilitätsmessungen bei Raumtemp. mit veränderlicher Feldstärke bis zu 26 000 Oersted. Das zweite Gerät läßt die Suszeptibilität bei gleichbleibender Feldstärke von 8000 Oersted in beliebiger zeitlicher u. therm. Reihenfolge von  $-190$  bis  $+800^\circ$  verfolgen. Die Konz.-Abhängigkeit der Suszeptibilität der heterogenen Gleichgewichtszustände einerseits u. der homogenen Phase andererseits gestattet die magnet. Aufstellung des Zustandsdiagramms. Die Temp.-Abhängigkeit der Suszeptibilität bestätigt bei Temp. oberhalb  $20^\circ$  die konstante Kopplung der Momentträger im Gitter, die für metallkundliche Auswertungen vorausgesetzt werden muß. Die Unters. zeitlicher Zustandsänderungen während der Vergütung ergibt, daß die Suszeptibilitätsbeeinflussung ein proportionales Maß für die Anreicherung der Fremdatome im Gitter ist. Die Umbldg. der Gitterstruktur beeinflußt die Suszeptibilität nicht nachhaltig. Für die Anreicherung der Cu-Atome

vor u. während der Ausscheidung gilt ein einfaches Exponentialgesetz. Die Parameter dieses Gesetzes in Abhängigkeit von den Vers.-Bedingungen wie Temp., Konz., Abkühlungsgeschwindigkeit werden besprochen u. bestätigt. Die Gültigkeitsgrenzen des Exponentialgesetzes in bezug auf erhöhte Temp. u. Erreichung des Endzustandes werden untersucht. (Z. Metallkunde 28. 164—75. Juni 1936. München, Physikal. Inst. der Univ.)

BARNICK.

**S. Konobejewsky und M. Sacharosa**, *Über den Zerfall der festen Lösung von Kupfer in Aluminium als Folge plastischer Deformation mit nachfolgendem Anlassen*. In einer BOHLIN-PRESTON-Kamera ( $2R = 85,6$  mm) mit Cu-Strahlung (Müllerröhre) wurde der Zerfall von Al-Mischkrystallen mit 5, 4 u. 2% Cu in Abhängigkeit von der Temp. u. Anlaßdauer untersucht. Durch Härteprüfungen (VIKERS) wurden die Ergebnisse überprüft. — Durch bleibende Verformung wird teilweiser Zerfall des Mischkrystals verursacht; wobei offenbar die durch Verformung hervorgerufenen Spannungen als unmittelbare Ursache anzusehen sind. Der unvollständige Zerfall wird nicht durch geringe Diffusionsgeschwindigkeit erklärt, sondern der Korngröße der ausgeschiedenen Phase zugeschrieben. Durch die bei niedriger Temp. u. im deformierten Gitter der festen Lsg. entstehenden Krystallkörner wird die Stabilität der Lsg. erheblich vermindert u. das Auftreten einer großen Zahl von Krystallisationszentren verursacht. Dies beschränkt das Wachstum der neu entstandenen Krystallite u. ruft ein metastabiles Gleichgewicht zwischen äußerst kleinen Krystalliten des Zerfallsprod. u. der festen Lsg. von bestimmtem Übersättigungsgrad hervor. Dieser Übersättigungsgrad ist von der Oberflächenenergie der ausgeschiedenen Krystalle u. daher von der Gesamtzahl dieser Krystalle abhängig. — Wird der zeitliche Verlauf des Zerfalls als eine Reihe aufeinanderfolgender Gleichgewichtszustände dargestellt u. für jeden Zeitpunkt der Halbmesser des  $\text{CuAl}_2$ -Teilchens bestimmt, so ergibt sich für die Lage der für  $r$  aufgetragenen Punkte eine Gerade, was Konstanz der linearen Krystallisationsgeschwindigkeit anzeigt. (Metallwirtsch., Metallwiss., Metalltechn. 15. 412—17. 1/5. 1936. Moskau, Forschungsinst. f. Nichteisenmetalle, Röntgenograph. Labor.)

GOLDBACH.

**H. J. Gough und W. A. Wood**, *Ein neuer Angriff auf das Problem der Ermüdung von Metallen durch Benutzung von Präzisionsröntgenmethoden*. Ermüdungserscheinungen eines normalisierten Stahls (0,12% C, 0,185% Si, 0,61% Mn, 0,012% S, 0,016% P, 0,06% Ni, 0,075% Cu), hervorgerufen durch Zug-, Druck- u. Torsionsbeanspruchungen, sowie dynam. Beanspruchungen, werden röntgenograph. verfolgt. Dabei werden 3 verschiedenartige Zustände der Krystalle beobachtet, vollkommen ausgebildete Krystalle, versetzte Krystalle, die aus Bruchstücken in ursprünglicher Orientierung bestehen u. Krystallite mit weitem Orientierungsbereich. Bei Beanspruchung des Materials bis zur Proportionalitätsgrenze bleiben die ursprünglichen Krystalle erhalten. Bei zunehmender Beanspruchung bis zur Streckgrenze beginnen einige Krystalle aufzubrechen. Nach Erreichung der Streckgrenze findet eine plötzliche Veränderung statt. Sämtliche Krystalle sind jetzt aufgebrochen. Die dynam. Unters. zeigt, daß innerhalb eines gewissen Bereichs der Beanspruchung keine zunehmende Störung des Strukturzustandes stattfindet. (Proc. Roy. Soc., London. Ser. A. 154. 510—39. 1/5. 1936.)

BARNICK.

#### A. Elektrizität. Magnetismus. Elektrochemie.

**F. Borgnis**, *Über Stromleitung mittels Konvektion und Diffusion*. II. Fortsetzung der C. 1936. II. 590 referierten Arbeit über die unipolare Stromleitung in einem dielektr. Medium unter strenger Berücksichtigung der Diffusion. Für die physikal. interessierenden Fälle ergeben sich aus der allgemeinen Lsg. Vereinfachungen, die eine quantitative Unters. ermöglichen. Die theoret. Ergebnisse werden mit den Resultaten von experimentellen Arbeiten über die Stromleitung in dielektr. Fl. u. Gasen verglichen. — Allgemeine Lsg. für die ebene Anordnung, Verh. der Integrationskonstanten, asymptot. Verh. der Lsg., allgemeine Lsg., Diskussion der Lsg., Spannung, Umformungen u. Zusammenstellung für quantitative Unters., Sättigung, Übersättigung, quantitative Verhältnisse bei dielektr. Fl. u. bei Gasen höherer Drucke. (Z. Physik 100. 478—512. 16/5. 1936. München, Elektrophys. Lab. d. Elektrotechn. Inst. d. Techn. Hochschule.)

ETZRODT.

\* **J. M. Jakimetz**, *Natur der Verluste im Leinöl*. Vf. knüpft an die Verss. von KITCHIN u. MÜLLER (C. 1929. I. 1192) u. BLESS (C. 1931. II. 2972) über Verluste

\*) Dielektr. Unters. an organ. Verbb. vgl. S. 1699.

bei vegetabil. Ölen an u. untersucht nach diesen Methoden die Verluste in dem für die Elektrotechnik so wichtigen Leinöl. Wie zu erwarten war, verschiebt sich das Maximum entsprechend der Erhöhung der Viscosität (Grad der Polymerisation) nach der Seite der höheren Temp. Jedoch differieren die Größen der Maxima desselben Öles bei verschiedener Frequenz bei Verminderung der Viscosität recht erheblich, was mit der Theorie von DEBYE nicht in Einklang zu bringen ist. Dieses wird durch die Polarität u. dementsprechende Anziehung der einzelnen Teilchen des Leinöls erklärt. (J. techn. Physik [russ.: *Shurnal technitscheskoi Fisiki*] 4. 499. 1934.) FR.-LOR.

**Richard Swinve**, *Zur Krystallisierung unterkühlter dielektrischer Flüssigkeiten in einem elektrischen Felde*. Vf. untersucht den Einfluß eines elektr. Feldes von 5 kV/cm auf die Krystallisation unterkühlter Fl. Die polaren Fl.: *Nitrobenzol, Fenchon u. Benzonnitril* in sorgfältig gereinigtem Zustand zeigen gewisse Unterschiede in der Krystallbildg. mit u. ohne elektr. Feld. Das unpolare *Benzol* dagegen zeigt beide Male das gleiche Krystallisationsbild. Ob der Unterschied in der Krystallbildg. bei polaren Fl. durch eine größere Ordnung der Moleküle im elektr. Feld oder durch sekundäre Einflüsse bedingt ist, kann noch nicht entschieden werden. (Wiss. Veröff. Siemens-Konz. 15. Nr. 2. 124–28. 2/5. 1936. Berlin-Siemensstadt, Zentralstelle f. wissenschaftlich-techn. Forschungsarbeiten d. Siemens-Werke.) FAHLENBRACH.

**Lloyd P. Smith** und **H. A. Carlock**, *Eine allgemeine Ionenquelle*. Elektronen von einer indirekt geheizten Ringkathode werden auf eine in einem Abstand in der Achse des Ringes befindliche Anode konz., durch die Gas ausströmt oder die aus einem bei Elektronenbombardement Ionen liefernden festen Material besteht. Die von der Anode ausgehenden Ionen werden durch das gleiche Feld konz., das die Elektronen auf die Anode konz. hat, u. gelangen durch die Ringöffnung in den Vers.-Raum. (Bull. Amer. phys. Soc. 11. Nr. 1. 18. 4/2. 1936. Cornell Univ.) KOLLATH.

**Max Steenbeck**, *Über die magnetischen Eigenschaften des Plasmas von Gasentladungen*. Die Analogie zwischen dem Plasma einer Gasentladung u. dem Metallzustand in der klass. Elektronentheorie führt den Vf. zur theoret. u. experimentellen Unters. des magnet. Verhaltens von Entladungsplasmen. Wegen der Bahnkrümmung der Elektronen im Magnetfeld muß das Plasma diamagnet. sein. Die Theorie fordert weiter: Unabhängigkeit der Suszeptibilität von der magnet. Feldstärke in schwachen Feldern, Proportionalität mit der Elektronenkonz. u. umgekehrte Proportionalität mit dem Quadrat der Gasdichte. Weiter soll oberhalb einer krit. Feldstärke die Suszeptibilität mit zunehmender Feldstärke abnehmen. Diese krit. Feldstärke nimmt mit dem Gasdruck zu. Bei sehr hohen Feldstärken soll die Suszeptibilität des Plasmas umgekehrt proportional dem Quadrat des Magnetfeldes sein. Zur Vermeidung magnet. Störfelder wurde die Suszeptibilität des Entladungsplasmas von Hg mit einer Resonanzmethode bestimmt. Die theoret. vorausgesagten magnet. Eigg. des Plasmas werden im wesentlichen bestätigt. Die Suszeptibilität des Plasmas ist stärker diamagnet. als bei den bisher bekannten diamagnet. Stoffen. Unter noch nicht günstigsten Bedingungen wurde der 5-fache Wert der Bi-Suszeptibilität gemessen. Aus der Absorption der Kurzwellen erhält man die Umlauffrequenz der Plasmaelektronen in Übereinstimmung mit dem theoret. Wert. (Wiss. Veröff. Siemens-Konz. 15. Nr. 2. 1–17. 2/5. 1936. Berlin-Siemensstadt, Siemens-Röhrenwerk.) FAHLENBRACH.

**Théodore V. Ionescu**, *Leuchtende Entladungen im Magnetfeld bei Drucken unterhalb  $10^{-4}$  mm Hg*. (Vgl. C. 1935. I. 1343.) Die von einem Glühdraht weggehenden Elektronen werden von zwei Elektroden beschleunigt, deren erste ein Gitter u. deren zweite ein Ring ist; in 10 cm Entfernung befindet sich eine Platte. Das Potential des Ringes beträgt z. B. + 2700 V, das der Platte  $\pm$  340 V gegen den Glühdraht. Die Röhre befindet sich in einem gleichförmigen Magnetfeld parallel zu ihrer Achse, dessen Feldstärke bis auf 500 Gauss gebracht werden kann. Es werden die an dieser Röhre unter verschiedenen Vers.-Bedingungen auftretenden Leuchterscheinungen beschrieben: Bei Feldstärken über 100 Gauss bildet sich zwischen dem Ring u. der Platte in der Achse der Röhre ein violett leuchtender Faden aus, dessen Durchmesser mit weiterer Zunahme der Feldstärke zunächst größer wird, dann ein Minimum durchläuft u. schließlich wieder wächst. Der Durchmesser des Fadens nimmt ferner zu mit zunehmendem Elektronenstrom, wobei er plötzlich ein spindelförmiges Aussehen annimmt. Der Plattenstrom ist so gerichtet, als wenn Elektronen von der Platte weggehen, seine Intensität kann 20 mA bei einer Gesamtemission des Glühdrahtes von 5 mA überschreiten. Die Verss. zeigen nach Ansicht des Vf., daß die Platte mit positiven Ionen bombardiert wird. Die Betrachtung der Röhre sowie weitere Verss. des Vf. deuten

darauflin, daß in der Röhre Hochfrequenzschwingungen auftreten, die Fortsetzung der Arbeit soll den direkten Nachweis für diese Schwingungen erbringen. (C. R. hebdomadaire Séances Acad. Sci. 202. 1842—43. 2/6. 1936.) KOLLATH.

\* **Otto von Auwers**, *Ein Beitrag zur Kenntnis der magnetischen Anisotropie vielkrystalliner Werkstoffe*. Vf. berichtet über die Bedingungen, unter denen man bisher die magnet. Anisotropie polykrystalliner Werkstoffe erzeugen kann. Weiter wird die Grundlage eines neuen Beweises für die Quervorzugslage der Magnetisierungsvektoren nach KERSTEN gegeben. Damit ist zugleich eine Unterscheidung der 3 möglichen Magnetisierungsprozesse: Inversionen (180°-Schrumpfung), 90°-Schrumpfung u. Drehprozesse gegeben. Experimentell wird das Verf. auf ausscheidungsfähige u. hochverformte Fe-Li-Legierungen mit u. ohne Cu mit Massekerncharakter, d. h. mit schmaler Hysteresisschleife u. kleiner Remanenz, angewandt. Als Ursache der Hysteresereform wird in allen Fällen das Vorhandensein einer Quervorzugslage der Magnetisierung sicher nachgewiesen. Für eine Abweichung von dieser Vorzugslage unter dem Einfluß eines äußeren Zuges wird eine Deutung an Hand des zugrunde gelegten Modelles versucht. (Wiss. Veröff. Siemens-Konz. 15. Nr. 2. 112—23. 2/5. 1936. Berlin-Siemensstadt, Zentrallab. d. Werner-Werkes der SIEMENS & HALSKE A.-G.) FAHLENBRACH.

**Clément Courty**, *Der Diamagnetismus der Sulfoeyanate und des Ions Cu<sup>+</sup>*. Mit der CURIE-CHÉNEVEANSchen magnet. Waage wird die Suszeptibilität von Silberu. Kupfersulfoeyanaten gemessen. Für AgNCS ergab sich:  $\chi = -0,3726 \cdot 10^{-6}$ , für CuNCS:  $\chi = -0,4077 \cdot 10^{-6}$ . Ein Vergleich mit den PASCALSchen Resultaten für KNCS, NH<sub>4</sub>NCS u. Ag<sup>+</sup> ergab für die molekularen Suszeptibilitäten:  $\chi_{\text{SCN}} = -30,27 \cdot 10^{-6}$ ;  $\chi_{\text{Ag}^+} = -31,58 \cdot 10^{-6}$  u.  $\chi_{\text{Cu}^+} = -19,26 \cdot 10^{-6}$ . Das bedeutet, daß Ag- u. Cu-Sulfoeyanate die Konst. der Isosulfoeyanate: S=C=N—Ag u. S=C=N—Cu besitzen. Der Wert der Suszeptibilität von Cu<sup>+</sup> stimmt ausgezeichnet zur theoret. Berechnung von ANGUS (C. 1932. II. 2801). (C. R. hebdomadaire Séances Acad. Sci. 202. 1929—31. 8/6. 1936.) FAHLENBRACH.

**W. Jost**, *Die Leitfähigkeit von Salzkristallen*. Erwiderung auf die Kritik von RODEBUSH u. COOKE (C. 1936. II. 34) an der C. 1933. II. 2950 referierten Arbeit des Vf. (J. chem. Physics 4. 323. Mai 1936. Hannover, Techn. Hochsch., Inst. f. physikal. Chem.) WEIBKE.

**A. Frumkin**, *Die Doppelschicht in der Elektrochemie*. Zusammenfassende Übersicht über die Bedeutung der Doppelschicht für die Erforschung elektrochem. Prozesse. (Fortschr. Chem. [russ.: Uspechi Chimii] 4. 987—1003. 1935.) KLEVER.

**Masuzo Shikata** und **Koichiro Kitao**, *Untersuchungen über Störungen der elektrischen Grenzschicht*. IV. *Die Wirkung eines elektrischen Wechselfeldes auf das Permeabilitätspotential einer Membran*. Von MICHAELIS wurde gezeigt, daß zwischen den beiden Seiten einer Kollodiummembran stets ein Potentialunterschied auftritt, wenn sich die Membran zwischen KCl-Lsgg. verschiedener Konz. befindet. Diese Erscheinung wurde auf Unterschiede in der Beweglichkeit des K- u. Cl-Ions in der Membran zurückgeführt. — Vf. teilen mit, daß sie ein Verschwinden dieser Potentialdifferenz beobachteten, wenn die Membran etwa 10—30 Sek. einem elektr. Wechselfeld von 220 V u. 60 Perioden ausgesetzt wurde. Nach 5—10 Min. stieg das Potential wieder auf seinen ursprünglichen Wert an. (Bull. agric. chem. Soc. Japan 10. 90—91. 1934. Kyoto Imp. Univ., Chem. Lab. of Forest Products. [Nach engl. Ausz. ref.]) SKALIKS.

**E. A. Moelwyn-Hughes**, *Eine Theorie des elektrokinetischen Effektes in Lösung; Reaktionen zwischen Ionen*. Rkk. in Lsgg. verlaufen mit n. Geschwindigkeit, wenn die Geschwindigkeitskonstante k gleich dem Ausdruck  $Z \cdot e^{-E_A/RT}$  ist.  $E_A$  ist darin die Aktivierungsenergie der ARRHENIUSschen Gleichung u. Z die theoret. Stoßzahl. Abweichungen vom n. Rk.-Verlauf werden durch einen Faktor P, dem Quotienten aus  $Z_A$  (Konstante der ARRHENIUSschen Gleichung) u. Z wiedergegeben; die Gleichung lautet dann:  $k = P \cdot Z \cdot e^{-E_A/RT}$ . — Die wahre Aktivierungsenergie wird in 2 Komponenten zerlegt, von denen die eine den elektrost. Anteil der Gesamtenergie wiedergibt. Da die elektrost. Energie eine Funktion der DE. ist, ist zur weiteren Berechnung die Kenntnis der Temp.-Abhängigkeit von DE. erforderlich. Die Unters. von Ionenrkk. hat sich bisher auf die Messung der relativ geringen Änderungen, wie sie sich aus Änderungen der Konz. bei bestimmten Temp. ergeben, beschränkt. Vf. stellt Betrachtungen über die Absolutgröße der Rk.-Geschwindigkeit an u. gibt eine Deutung

\*) Magnet. Unterss. an organ. Verb. vgl. S. 1701.

experimenteller Werte von  $P$  für die Größenordnungen von  $10^{+8}$  bis  $10^{-7}$ . Schreibt man die Abweichung vom n. Verh. der elektrost. Anziehung zu, für die der DEBYE-HÜCKELSche Ansatz zugrunde gelegt wird, so lassen sich theoret. Gleichungen für  $P$  sowohl wie für die Änderung der Aktivierungsenergie mit der Temp. u. der Stärke der Ionisierung ableiten, die in befriedigender Übereinstimmung mit dem Experiment stehen. (Proc. Roy. Soc., London. Ser. A. 155. 308—15. 2/6. 1936. Cambridge, Lab. of Colloid Science.)

WEIBKE.

**Endre Endrédy**, *Über die Gleichgewichte in Chromsäure- und Dichromatlösungen*. Es wurden die elektrolyt. Leitfähigkeit der wss.  $CrO_3$ - u.  $K_2Cr_2O_7$ -Lsgg. (0,001823—5,0 bzw. 0,05—0,38 g Mol./l), u. die konduktometr. Neutralisationskurve der  $CrO_3$ -Lsgg. (0,5112—1,0 g Mol./l), sowie die D.D. der 0,5—60%ig.  $CrO_3$ -Lsgg. bestimmt. Unterstützt durch die Vers.-Angaben von BEDFORD (Proc. Roy. Soc. London, Ser. A. 83 [1910]. 254) u. SPITALSKY (Z. anorg. allg. Chem. 54 [1907]. 265) wurden nachstehende Feststellungen erörtert. — 1. In wss. Lsgg. von  $CrO_3$  u.  $K_2Cr_2O_7$  besteht ein von der Konz. abhängiges Gleichgewicht zwischen den  $Cr_2O_7^{--}$  u.  $HCrO_4^-$ -Ionen. Die thermodynam. Gleichgewichtskonstante (bei  $0^\circ K_1 = 0,02 \pm 0,003$ ) scheint von der Temp. wenig abhängig zu sein. Die Konz.-Abhängigkeit der Leitfähigkeit, des scheinbaren Molvol. u. des Absorptionsspektrums von den  $CrO_3$ - u.  $K_2Cr_2O_7$ -Lsgg. kann durch die Gleichgewichtszustände (unter Berücksichtigung der Dissoziation  $HCrO_4^- \rightleftharpoons H^+ + CrO_4^{--}$ ) gut erklärt werden. 2. Für die Ionenbeweglichkeit von  $HCrO_4^-$  u.  $Cr_2O_7^{--}$  werden bei  $20^\circ$  die Werte  $u_{HCrO_4^-} = 49,5$  u.  $u_{Cr_2O_7^{--}} = 62$ —63 berechnet. 3. Das Vorhandensein der geschilderten Gleichgewichtszustände wird durch atomtheoret. Überlegungen gestützt. (Math. nat. Anz. ung. Akad. Wiss. 54. 459—93. 1936. Budapest. [Orig.: ung.])

SAILER.

**Romolo Deaglio**, *Thermoelektrische und galvanische Eigenschaften normaler und anomaler Metallschichten*. Massives Gold ergibt mit sehr dünnen Goldschichten, deren Farbe blau oder rötlich ist, ein galvan. Element mit einer Spannung bis 0,6 V; dagegen ergeben grüne Goldschichten gegen massives Gold keine EK. ( $< 0,005$  V). Wird jedoch auf einer Glasplatte zwischen zwei massiven Goldelektroden eine dünne grüne Goldschicht durch Kathodenzerstäubung erzeugt u. werden diese beiden Elektroden auf verschiedene Temp. gebracht, so entsteht zwischen ihnen eine Thermospannung. Beobachtet wurden bei einer Temp.-Differenz von  $50^\circ$  u. einem inneren Widerstand der Schicht von  $5 \cdot 10^6$  bis  $10^9$  Ohm EKK. von  $5 \dots 40 \cdot 10^{-4}$  Volt. Die Messungen wurden mit einem Elektrometer neuer Konstruktion gemacht. Der Unterschied zwischen dem galvan. u. dem thermoelekt. Verh. wird darauf zurückgeführt, daß die Elektronenkonz. an der Oberfläche (die für das galvan. Verh. maßgebend ist) bei der dünnen Schicht dieselbe ist wie bei massivem Metall, während die Konz. der Elektronen im Inneren des massiven Metalls höher ist als in der dünnen Schicht, wodurch das abweichende thermoelekt. Verh. bewirkt wird. (C. R. hebd. Séances Acad. Sci. 202. 831—32. 9/3. 1936.)

BÜCHNER.

**Fred Vlès**, *Über die Beziehungen zwischen den elektrochemischen Konstanten, dem Ultrarotspektrum und den Reaktionseigenschaften*. Die früher (C. 1936. I. 1190) vom Vf. aufgestellte theoret. Beziehung zwischen der elektrochem. Konstante  $pK$  von im Gleichgewicht stehenden Elektrolyten u. den Wellenlängen  $\lambda(\mu)$  der ultraroten Absorptionsbanden:  $\lambda \cdot pK = \text{konst.} = 21,2$  bei  $20^\circ$ , legt eine nähere Unters. des jeweils vorliegenden Rk.-Mechanismus nahe. Man kann nun auf Grund vorliegender Wellenlängentabellen u. bekannter Serienformeln a priori diejenigen Teile des Mol. bestimmen, die den Träger der Bande darstellen müssen. Die auf diesem Wege gefundene Atomgruppe kann dann versuchsweise als das bei der vorliegenden chem. Rk., der die Konstante  $pK$  entspricht, akt. Element angesehen werden. Vf. führt einige Beispiele an, die für die angenäherte Richtigkeit dieser Annahme zu sprechen scheinen (elektrolyt. u. spektroskop. Eig. von Benzoesäure, Anilin, Anthranilsäure, Methylenblau, ferner Zers. von Harnstoff durch Urease u. Spaltung der Saccharose durch eine Saccharase). Die Benzoesäure z. B. hat ein  $pK = 4,19$  (in der  $pH$ -Skale), das nach der obigen Beziehung einer Bande bei  $\lambda = 5,0 \mu$  entspricht; tatsächlich ergeben die spektroskop. Messungen eine Bande bei  $4,9 \mu$ ; diese gehört zu der für das Carboxyl  $-C \begin{smallmatrix} \text{O} \\ \parallel \\ \text{OH} \end{smallmatrix}$  charakterist. Gruppe  $>C=O$ . (C. R. hebd. Séances Acad. Sci. 201. 1475—77. 1935.)

ZEISE.

**Otto Stelling**, *Über die Abhängigkeit der elektrochemischen Eigenschaften eines Elementes vom Aggregatzustand. II. Über die Polarisationsverhältnisse bei elektrolytischer*

*Abscheidung und Auflösung von Gallium und deren Temperaturabhängigkeit in der Nähe des Schmelzpunktes.* (I. vgl. C. 1936. I. 3653.) Vf. liefert mit seinen Messungen einen weiteren Beitrag zu der Frage über das Wesen der sog. chem. Polarisation. Es wird die Elektrolyse von Ga-Chloridlsgg. verschiedener Konz. u. verschiedenen Säuregeh. mit einer Hg-Kathode ausgeführt. Die Stromdichtepotentialkurven werden aufgenommen. Unter geeigneten Bedingungen zeigen die Kurven 3 verschiedene Äste, u. Vf. nimmt an, daß die beiden Äste bei  $-1,35$  u.  $-1,45$  V der H<sub>2</sub>-Entw. u. der Amalgambldg. entsprechen, während die Potentialstufe bei  $-1,8$  V die Entstehung von Ga-Metall vielleicht in einer akt. Form anzeigt. Es wird die Zeitabhängigkeit des Potentials nach Stromunterbrechung untersucht. Aus den Messungen bei verschiedenen Temp. ergibt sich, daß bei 60° nur der edelste Ast vorhanden ist, u. dieser ist merkbar polarisiert. Bei 35° ist noch der unedle Ast vorhanden, doch tritt das Grenzstromgebiet bei einer höheren Stromdichte ein als bei 20°. Werden die Potentiale der Amalgambldg. mit denjenigen des Amalgams in stromlosem Zustand verglichen, so wird eine Polarisation von ca. 0,5 V gefunden. Die Messungen in alkal. Gallatlsgg. werden durch Bldg. von Na-Amalgam komplizierter. — Es werden Elektrolysen mit Pt-Kathoden in sauren u. alkal. Lsgg. u. bei verschiedenen Temp. untersucht. Aus dem Verlauf der erhaltenen Kurven wird geschlossen, daß eine Legierungsbldg. zwischen Pt u. Ga bei  $-1,4$  bis  $-1,5$  V stattfindet, daß die Abscheidung des festen Metalles bei  $-1,7$  V erfolgt, während fl. Metall wahrscheinlich schon bei  $-1,5$  V abgeschieden wird. Der Verlauf der Kurven ist sehr wenig von der Temp. in der Nähe des F. abhängig. — Es folgen Elektrolysenvers. mit einer Ga-Kathode. Auch hier scheint fl. Ga bei etwa um 0,4 V edleren Potentialen abgeschieden zu werden als festes Ga. — Zum Schluß werden Vers. über die anod. Auflsg. des Ga ausgeführt. Die Ergebnisse sind graph. dargestellt. Es zeigt sich, daß fl. Ga sich auch anod. als ein edleres Metall als festes Ga erweist. (Z. Elektrochem. angew. physik. Chem. 41. 779—89. 1935. Lund, Univ., Chem. Inst.) GAEDE.

**A. Rylich, Polarographische Untersuchungen mit der Quecksilbertropfelektrode.** Teil 49. *Elektroreduktion und Bestimmung der Bromate und Jodate.* (48. vgl. HEYROVSKY u. MÜLLER, C. 1936. II. 945.) Vf. untersucht mittels der polarograph. Methode die Elektrod. der Jodate u. Bromate in wss. Lsgg. an der Hg-Tropfelektrode. Sie stellen fest, daß das Red.-Potential der  $\text{JO}_3^-$  u.  $\text{BrO}_3^-$ -Ionen sich in der gleichen Weise mit der Wertigkeit der Kationen ändert wie das der  $\text{NO}_3^-$  u.  $\text{NO}_3^-$ -Ionen. Das Red.-Potential von Lsgg., die  $\frac{1}{1000}$ -n. an  $\text{JO}_3^-$  oder  $\text{BrO}_3^-$  sind, ist in 0,1-n. Lsgg. einwertiger Kationen ( $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$ )  $\pi_{\text{JO}_3^-} = -1,09$  V,  $\pi_{\text{BrO}_3^-} = -1,66$  V; in 0,1-n. Lsgg. zweiwertiger Kationen ( $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Sr}^{2+}$ ,  $\text{Ba}^{2+}$ )  $\pi_{\text{JO}_3^-} = -0,84$  V,  $\pi_{\text{BrO}_3^-} = -1,31$  V, in 0,01-n.  $\text{LaCl}_3$   $\pi_{\text{JO}_3^-} = -0,40$  V,  $\pi_{\text{BrO}_3^-} = -0,63$  V, in sauren Lsgg.  $\pi_{\text{JO}_3^-} = +0,13$  V,  $\pi_{\text{BrO}_3^-} = -0,16$  Volt. Aus der Geschwindigkeit des Diffusionsstromes wird entnommen, daß der Prozeß  $\text{JO}_3^- + 6 \ominus + 3\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{J}^- + 6\text{OH}^-$  ohne Zwischenstufen verläuft. Die Reduzierbarkeit der  $\text{ClO}_3^-$ ,  $\text{BrO}_3^-$  u.  $\text{JO}_3^-$ -Ionen hängt von der Größenordnung ihrer Deformierbarkeit ab.  $\text{ClO}_3^-$  u.  $\text{ClO}_4^-$  werden an der Quecksilbertropfkathode nicht reduziert. Die gleichzeitige qualitative u. quantitative polarograph. Best. von  $\text{JO}_3^-$  u.  $\text{BrO}_3^-$  ist eine sehr empfindliche Methode. Jodate lassen sich in jedem Überschuß von Bromat oder Chlorat bestimmen, Bromat in jedem Überschuß von Chlorat. Ferner läßt sich auch  $\text{NO}_3^-$  neben  $\text{JO}_3^-$  u.  $\text{BrO}_3^-$  bestimmen. (Coll. Trav. chim. Tchecoslovaquie 7. 288—98. 1935. Prag, Karluniv., Phys.-Chem. Inst.) GAEDE.

**Otto H. Müller, Polarographische Untersuchungen mit der Quecksilbertropfelektrode.** Teil 50. *Sekundäre oder katalytische Effekte in schwerem Wasser.* (49. vgl. RYLICH, vorst. Ref.) Die in Teil 48 beschriebenen Unterschiede in den durch Sekundäralk. verursachten Maxima der Stromspannungskurven des D<sub>2</sub>O gegenüber denen des H<sub>2</sub>O werden einer eingehenden Prüfung unterzogen. Diese Sekundäreffekte treten bei Mg oder Ca auf, deren instabiles Amalgam wieder mit W. unter Entw. von H<sub>2</sub> reagiert, worauf Mg oder Ca erneut elektrolyt. niedergeschlagen wird. Diese Rk. an der Kathode verläuft in D<sub>2</sub>O langsamer als in H<sub>2</sub>O. Eine ähnliche abschwächende Wrkg. des D<sub>2</sub>O wird bei der Entw. von H<sub>2</sub> aus gepufferten, Cystein u. Co<sup>++</sup>-Ionen enthaltenden Lsgg. beobachtet. Aus diesem Verh. wird geschlossen, daß die elektrolyt. Trennung von D<sub>2</sub>O u. H<sub>2</sub>O nicht auf einer Differenz der Überspannungen der D<sup>+</sup>- u. H<sup>+</sup>-Ionen beruht, sondern auf einer Differenz der Geschwindigkeiten, mit denen die W.-Moleküle direkt oder durch katalyt. Rkk. an der Kathode aufgespalten werden. (Coll. Trav. chim. Tchecoslovaquie 7. 321—25. 1935. Prag, Karluniv., Phys.-Chem. Inst.) GAEDE.

**L. Schwaer, Polarographische Untersuchungen mit der Quecksilbertropfelektrode.** Teil 51. *Die Elektroreduktion einiger ungesättigter Säuren.* (50. vgl. MÜLLER, vorst.

Ref.) Inhaltlich ident. mit der C. 1933. I. 3065 ref. Arbeit. (Coll. Trav. chim. Tchecoslovaquie 7. 326—35. 1935. Prag, Karlsuniv., Phys.-Chem. Inst.) GAEDE.

**M. Tokuoaka**, *Polarographische Untersuchungen mit der Quecksilbertropfkathode*. Teil 52. *Die Elektroreduktion von Benzaldehyd*. (51. vgl. vorst. Ref.) Vf. untersucht nach der polarograph. Methode die Elektrored. des Benzaldehyds. Sie stellen fest, daß die Red. in zwei Stufen vor sich geht, von denen jede eine Elektrizitätsmenge von 1 F erfordert. In der 1. Phase wird wahrscheinlich Hydrobenzoin oder ein freies Radikal gebildet, die 2. führt zum Benzylalkohol. Es wird die Abhängigkeit des Kathodenpotentials  $\pi$ , bei dem der Prozeß der Elektrored. beginnt, vom  $p_H$  der Lsg. eingehend untersucht. Für ein  $p_H = 1$  ist  $\pi = -0,9$  V u. nimmt für jede  $p_H$ -Einheit um 0,060 V ab. Für  $p_H = 7$  fallen beide Stufen der Elektrored. zusammen, u. das Red.-Potential des Benzaldehyds wird um so negativer, je größer das  $p_H$ . In neutralen Salzlsgg. ist  $\pi$  ungefähr  $-1,5$  V, doch macht die Ggw. 2-wertiger Kationen das Potential positiver. Es wird festgestellt, daß die Elektrored. der Benzoesäure in Lsgg. von Tetramethylammoniumsalzen bei  $-2,3$  V stattfindet. (Coll. Trav. chim. Tchecoslovaquie 7. 392—403. 1935. Prag, Karlsuniv., Phys.-Chem. Inst.) GAEDE.

**K. Komárek**, *Polarographische Untersuchungen mit der Quecksilbertropfkathode*. Teil 53. *Die Elektroreduktion von Ferri-Mannitolkomplexen in alkalischen Lösungen*. (52. vgl. TOKUOKA, vorst. Ref.) Vf. untersucht das elektrochem. Verh. des Ferri-Mannitolkomplexes in alkal. Lsg. u. nimmt die Stromspannungskurven für die Elektrolyse an der Hg-Tropfkathode polarograph. auf. Die Form der Kurven gleicht den Kurven, die polarograph. für gesätt. alkal. Lsgg. von Ferrihydroxyd erhalten werden. Es ergibt sich daraus, daß die Affinität zwischen  $Fe(OH)_3$  u. Mannitol nicht groß ist. Die polarograph. Kurven zeigen 2 Stufen oder „Wellen“. Aus der Höhe der „Wellen“, die den Sättigungsströmen entspricht, ergibt sich, daß die beiden Wellen den beiden Stufen der Red.:  $Fe^{+++}$  zu  $Fe^{++}$  u.  $Fe^{++}$  zu  $Fe$  entspricht. Starkes Sonnenlicht verändert die Höhe der 2. „Welle“ ähnlich wie Zusatz von  $H_2O_2$  zur Lsg. In einigen Fällen verhalten sich die Höhen der „Wellen“ nicht wie 1:2, sondern eher wie 1:1. Eine völlig befriedigende Erklärung für diese Erscheinung kann noch nicht gegeben werden. Mit den Ferrikomplexen mit Glycerin, Saccharose oder Milchsäure werden ähnliche polarograph. Kurven erhalten. (Coll. Trav. chim. Tchecoslovaquie 7. 404—14. 1935. Prag, Karlsuniv., Phys.-Chem. Inst.) GAEDE.

**F. G. Jahoda**, *Polarographische Untersuchungen mit der Quecksilbertropfkathode*. Teil 54. *Die Elektroreduktion des Formaldehyds*. (53. vgl. KOMÁREK, vorst. Ref.) Die Elektrored. des Formaldehyds an der Hg-Tropfkathode wird polarograph. untersucht. Es wird festgestellt, daß die Sättigungsströme der Konz. des Formaldehyds linear proportional sind. Das „molare Red.-Potential“ ist  $-1,50$  Volt. Die für 1 g-Mol. verbrauchte Elektrizitätsmenge beträgt 2 F. Die der Elektrored. des Formaldehyds entsprechenden Sättigungsströme werden in alkal. Lsgg. u. bei höheren Temp. größer, was auf Depolarisation der Kondensationsprodd. zurückzuführen ist. Bei  $90^\circ$  ist es möglich, Formaldehydspuren von 0,000007% mit 10% Genauigkeit polarograph. nachzuweisen. Die absol. Menge noch gerade feststellbaren Formaldehyds beträgt 0,07  $\gamma$ . Das Altern der Formaldehydlsgg. bewirkt eine Herabsetzung der Maxima der Stromspannungskurven u. eine Abnahme des Sättigungsstromes. Die polarograph. Analysen des Formaldehyds können in Ggw. von Ameisensäure, Acetaldehyd u. anderen aliph. u. aromat. Aldehyden, Säuren, Ketonen u. Estern ausgeführt werden. (Coll. Trav. chim. Tchecoslovaquie 7. 415—23. 1935. Prag, Karlsuniv., Phys.-Chem. Inst.) GAEDE.

**J. Heyrovský**, *Die Überspannung des schweren Wasserstoffes an der Quecksilbertropfkathode*. Zusammenfassende Darst. der in den vorläufigen Mitteilungen (vgl. vorst. Ref.) bereits beschriebenen Unters. (Chem. Listy Vědu Průmysl 29. 295—99. 1935.) R. K. MÜLLER.

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

\* **Jaques Yvon**, *Das thermodynamische Potential bei konstantem Volumen von Lösungen starker Elektrolyte*. Ausgehend von dem LIOUVILLESchen Theorem leitet der Vf. die DEBYE-HÜCKELsche Formel für die mittlere Verteilung der Ionen der einen Art in der Umgebung der Ionen der anderen Art im thermodynam. Gleichgewicht ab. (J. Physique Radium [7] 7. 93—94. Febr. 1936.) BÜCHNER.

\*) Thermochem. Unterss. an organ. Verbb. vgl. S. 1698.

**Kenneth A. Kobe und Clarence H. Anderson**, *Die Wärmekapazität von gesättigter Natriumsulfatlösung*. Die Wärmekapazität einer gesätt. wss. Lsg. von  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  läßt sich nach calorimetr. Messungen der Vff. zwischen  $32,4$  u.  $102,8^\circ$  durch die Gleichung  $C = 0,803 - 1,14 \cdot 10^{-4} t - 3,2 \cdot 10^{-6} t^2$  wiedergeben. Die mittlere Wärmekapazität in diesem Temp.-Bereich beträgt  $0,780$  cal pro g. Die mittlere Wärmekapazität einer gesätt.  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ -Lsg. von  $20-32,4^\circ$  ist  $5,51$  cal pro g Lsg. (im Mittel) u.  $7,92$  cal pro g Lsg. (zu Beginn), je nachdem, ob man die anfängliche oder die mittlere Lsg. der Berechnung zugrunde legt. Die Umwandlungswärme des Dekahydrates wurde aus 7 Einzelmessungen zu  $18700$  cal pro g-Mol. ermittelt. (J. phys. Chem. **40**. 429—33. April 1936. Washington, Seattle, Univ., Dep. of Chem. Engineering.) WEIBKE.

**Donald M. Hill**, *Die Hauptausdehnungskoeffizienten von Quecksilbereinkrystallen*. Die Ausdehnungskoeff. von Hg-Einkrystallen sind zwischen  $-115$  u.  $-160^\circ$  in Intervallen von  $5^\circ$ , die mittleren Ausdehnungskoeff. zwischen  $-160$  u.  $-190^\circ$  gemessen worden. Die obere Temp.-Grenze ist durch den zwischen  $-115$  u.  $-110^\circ$  einsetzenden Rekristallisationsprozeß bedingt.  $\alpha_{11}$  ist größer u. steigt mit zunehmender Temp. rascher an als  $\alpha_{12}$ . Ferner wird die Temp.-Abhängigkeit des kub. Ausdehnungskoeff. zwischen dem F. des Hg u.  $-160^\circ$  bestimmt. Das verwendete Hg wurde mit Kalilauge, hierauf mit verd.  $\text{HNO}_3$  gereinigt u. sodann einmal im Vakuum u. zweimal im Luftstrom nach der Methode von HULETT (Physic. Rev. **33** [1911]. 307) destilliert. Zur Darst. der Einkristalle wurden nach einem besonderen Verf. hergestellte Gipsformen in verschiedener Ausführungsform im Vakuum mit Hg gefüllt u. mit einer Geschwindigkeit von  $0,2$  cm/Min. in fl. Luft eingetaucht. Einzelheiten s. Original. (Physic. Rev. [2] **48**. 620—24. 1935. Rutgers Univ.) GLAUNER.

**F. H. Schofield**, *Der Erstarrungspunkt von Palladium*. Vf. bestimmt den E. u. den F. von Pd opt. aus dem Helligkeitsverhältnis einer bestimmten Wellenlänge von schwarzen Strahlern, die bei der Temp. des F. von Pd u. des von Au gehalten wurden. Die Reinheit des verwendeten Pd wurde spektralanalyt. ermittelt, das Schmelzen wurde im Induktionsofen in Tiegeln aus  $\text{ThO}_2$  vorgenommen. Zur Kontrolle des Reinheitsgrades des Pd wurden Messungen der Thermostrome gegen Pd verschiedener Herkunft vorgenommen. Der Erstarrungspunkt ergab sich zu  $1554,4 \pm 1^\circ$ , der F. lag bei  $1554,2^\circ$ , beide in bester Übereinstimmung untereinander u. mit dem Wert  $1555^\circ$  der internationalen Temp.-Skala. (Proc. Roy. Soc., London. Ser. A. **155**. 301—08. 2/6. 1936. Teddington, Middlesex, Nat. Physical Lab., Physics Dep.) WEIBKE.

#### A<sub>1</sub>. Kolloidchemie. Capillarchemie.

**Karl Schultze**, *Das Ausblühen der Salze*. Umfassender Literaturbericht, der die Bodenausblühungen, Klima u. Mikroklima, Ausblühungen der Baustoffe, Vers. zur Klärung des Ausblühungsmechanismus, die Capillarthorie des Ausblühens u. den Einfluß der Dispersität behandelt. (Kolloid-Beih. **44**. 1—96. 12/6. 1936. Hamburg, Hygien. Staatsinst., Kolloidchem. Lab.) PLATZMANN.

**Giuseppe Rossi und Angelo Marescotti**, *Beitrag zur Kenntnis der Synärese*. II. (I. vgl. C. 1933. I. 3902.) Im Anschluß an die früheren Unters. über den Salzgeh. der Synäresefl. von Agargelatine, bei denen nur jeweils ein Alkalihalogenid in der Lsg. enthalten war, wird das Verh. bei Ggw. gemischter Lsgg. von  $\text{NaCl}$  u.  $\text{NaJ}$  geprüft. Der Salzgeh. der bei der Synärese abgeschiedenen Fl. ist in diesem Falle geringer als derjenige der Ausgangsgelatine. Das in letzterer konstant (=  $1,1138$ ) gehaltene Verhältnis  $\text{NaCl}/\text{NaJ}$  ist in der Synäresefl. verschieden; es ändert sich mit abnehmender Gesamtsalzkonz. u. nimmt schließlich konstanten Wert (im untersuchten Falle  $1,0000$ ) an; entsprechend verhält sich auch der Salzgeh. der verbleibenden Gelatine. Das Verhältnis  $\text{NaCl}_s/\text{NaCl}_g$  u.  $\text{NaJ}_s/\text{NaJ}_g$  (s Synäresefl., g verbleibende Gelatine) durchläuft bei zunehmender Salzkonz. in der Ausgangsgelatine Maxima u. Minima u. zwar jeweils bei gleichen Ausgangskonz. für  $\text{NaCl}$  u. für  $\text{NaJ}$ . (Gazz. chim. ital. **66**. 223 bis 227. April 1936. Bologna, Univ. Inst. f. pharmazeut. Chemie.) R. K. MÜLLER.

**Hans Jenny**, *Einfache kinetische Theorie des Ionenaustausches*. I. Ionen gleicher Valenz. An Hand eines Modells der Oberfläche einer Platte von kolloidalen Dimensionen wird mit Hilfe der Wahrscheinlichkeitsrechnung eine Gleichung für die Adsorptionsisotherme des Basenaustausches abgeleitet. Experimentelle Nachprüfung dieser Gleichung an Putnamton u. verschiedenen Elektrolyten ergab für einen größeren Konz.-Bereich eine befriedigende Übereinstimmung. Abweichungen von der Formel werden begründet mit strukturellen Eigentümlichkeiten der kolloidalen Teilchen u. Verschieden-

heit der Egg. der teilnehmenden Ionen. (J. physik. Chem. 40. 501—17. April 1936. Columbia [Missouri], Univ., Missouri Experiment Station.) GOTTFRIED.

\* V. Čupr, *Die Berührungsschicht zwischen Lösungen.* (Coll. Trav. chim. Tchécoslovaquie 7. 445—50. 1935. — C. 1936. I. 2716.) R. K. MÜLLER.

J. Velíšek und A. Vašíček, *Beitrag zur Kenntnis der Elektroosmose an einigen keramischen Diaphragmen.* (Coll. Trav. chim. Tchécoslovaquie 7. 451—56. 1935. — C. 1936. I. 2717.) R. K. MÜLLER.

Osamu Kimura, *Über die Viscosität des kritischen Gemischs des ternären Systems Benzol-Alkohol-Wasser.* (Vgl. C. 1936. I. 1385.) An 5 verschiedenen ternären Gemischen von Bzl., A. u. W., die an der Grenze des krit. Gebietes liegen, werden Viscositätsmessungen vorgenommen. Die von ANDRADE (C. 1930. I. 2527) angegebene Formel  $\eta = A \cdot e^{b/T}$  erweist sich im homogenen Gebiet als streng gültig, nicht aber im koll. Gebiet, u. zwar infolge der Existenz koll. Teilchen. Die Konz. der koll. Teilchen wird nach der Formel von HATSCHEK zu 0,0001 in der Nähe des krit. Punktes berechnet, sie nimmt mit steigender Temp. ab. (Bull. chem. Soc. Japan 11. 57—63. Febr. 1936. Shiomu Inst. f. physikal. u. chem. Forsch. [Orig.: engl.]) R. K. MÜLLER.

James W. Mc Bain, *Vor-Gibbssche Adsorption durch oberflächliche Umgruppierung.* Zur Deutung des paradoxen Befundes, daß in vielen Lsgg. die Oberflächenspannung nur einen Bruchteil von derjenigen des W. beträgt, obwohl nach dem Theorem von GIBBS an der Oberfläche mehr W. als im Inneren der Lsg. vorhanden sein sollte, nimmt Vf. an, daß die Oberflächenspannung nicht nur durch eine entsprechende Orientierung der gel. Moll. erniedrigt wird, sondern auch durch einen Austausch zwischen Moll. der Gel. u. des Lösungsm., der sich in einem Oberflächenbezirk von der Dicke einiger Moleküldurchmesser vollzieht, so daß die Oberfläche fast augenblicklich durch eine unvollständige Schicht des Gel. bedeckt wird, die nur KW-stoffgruppen nach außen streckt, u. unter welcher eine andere Schicht liegt, die vorwiegend aus W. besteht. Der hierdurch vom Vf. angedeutete Begriff einer „Vor-GIBBSSchen“ Adsorption durch oberflächliche Umgruppierung stützt sich auf Verss. verschiedener Mitarbeiter des Vf. an Lsgg. von Phenol, Caprylsäure u. vor allem Hydrozimsäure. Im Gegensatz zu jener vorausgehenden Adsorption benötigt die eigentliche GIBBSSche Adsorption viele Stdn. zu ihrer annähernd vollständigen Ausblg. (Nature, London 137. 659. 18/4. 1936. Stanford, Univ.) ZEISE.

I. M. Kolthoff, *Über die Adsorption von Elektrolyten an Krystalloberflächen.* (Antwort an Frl. Lucia de Brouckère.) (Vgl. C. 1936. I. 3807. II. 440.) Vf. hat durch seine Mitarbeiter eine Nachprüfung der Unterss. von DE BROUCKÈRE (C. 1933. II. 196) über die Oberfläche von BaSO<sub>4</sub>, die Adsorption von W. u. von PbCl<sub>2</sub> an BaSO<sub>4</sub> vornehmen lassen, ohne jedoch ihre Ergebnisse bestätigen zu können. (Chem. Weekbl. 33. 321—24. 23/5. 1936. Minneapolis, Univ.) R. K. MÜLLER.

N. Morosow, *Kinetik der Sorptionsprozesse des Wasserstoffs an Eisen.* (J. physik. Chem. [russ.: Shurnal fisitscheskoj Chimii] 6. 561—68. 1935. Moskau, Karpov-Inst. — C. 1936. I. 728.) KLEVER.

J. K. Roberts, *Adsorption von Stickstoff an Wolfram.* Ähnlich wie früher (C. 1936. I. 3983) die Adsorption von H<sub>2</sub> u. O<sub>2</sub> wird jetzt die Adsorption von N<sub>2</sub> an einem W.-Draht untersucht u. ebenso wie bei H<sub>2</sub> gefunden, daß N<sub>2</sub>-Mengen, die nicht zur vollständigen Bedeckung des Drahtes ausreichen, bei Zimmertemp. sofort vollständig adsorbiert werden, so daß der Restdruck verschwindend klein ist. Daß diese Erscheinung früher nicht beobachtet worden ist, glaubt Vf. auf das Vorhandensein von Adsorptions-schichten aus Verunreinigungen oder — bei der Thermionenmethode, die nach LANGMUIR (C. 1931. I. 2848) ebenfalls keine derartige Adsorptionserscheinung zeigten — auf die zur Emission erforderliche hohe Temp. zurückführen zu können. (Nature, London 137. 659—60. 18/4. 1936. Cambridge, Univ., Dep. of Colloid Science.) ZEISE.

Aldo Maffei, *Über die Adsorption des Kalkes an Kieselsäuregelen.* (Vgl. C. 1935. II. 3559.) Die Verhältnisse bei der Adsorption von Kalkmilch an SiO<sub>2</sub>-Gel werden unter Beobachtung der zeitlichen Veränderung u. des Einflusses der Ca(OH)<sub>2</sub>-Konz. untersucht. Aus der Änderung des Exponenten der Adsorptionsgleichung ergibt sich, daß in den ersten Stdn. die Adsorption durchaus vorherrscht; allmählich wird aber durch die dispergierende Wrkg. des Ca(OH)<sub>2</sub> die Natur u. die Ausdehnung der Oberfläche des SiO<sub>2</sub>-Geles verändert, bis schließlich aus dem Auftreten von Hydrolyseerscheinungen u. der Herabsetzung der mittleren Lebensdauer der adsorbierten Ca(OH)<sub>2</sub>-Moll. der

\*) Hochpolymere Verbb. vgl. S. 1693.

Beginn der Bldg. von  $\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$  erkennbar wird, die Adsorption aber weiter bestehen bleibt. Die Oberflächenentw. der verwendeten Gele wird auf Grund der Benetzungswärme mit W. (vgl. BARTELL u. ALMY, C. 1932. II. 2304) bestimmt. Innerhalb der Zeit, in der nur Adsorption eintritt, wird eine monomolekulare Adsorptionsschicht nicht erreicht. Beim Erhitzen des Gels auf 100, 400 u. 900° geht nicht nur die Oberflächenentw. zurück, sondern auch die  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ -Adsorption, ohne daß jedoch die spezif. Aktivität des Gels zerstört wird. (Gazz. chim. ital. 66. 197—204. April 1936. Rom, Univ. Ing.-Fak., Chem. Lab.) R. K. MÜLLER.

**Wilfred Gallay**, *Die Sorption von Jod durch Polyvinylalkohol*. Jod gibt mit Polyvinylalkohol eine Blaufärbung, ähnlich wie mit Stärke. Vf. untersucht das Verh. von J. gegenüber verschiedenen Proben von Polyvinylalkohol, die sich durch ihren Polymerisationsgrad u. durch die Art der Darst. aus den entsprechenden Estern unterscheiden. Es wird zunächst die Sorption von J aus wss. Lsg. durch mit NaCl bzw.  $\text{MgSO}_4$  gefällte Präparate gemessen; man erhält die übliche Adsorptionsisotherme. Der Polymerisationsgrad hat keinen nennenswerten Einfluß. Hingegen folgt die Verteilung des J zwischen Lsg. u. Polyvinylalkohol dem einfachen HENRYschen Verteilungsgesetz, wenn Methyl- oder Äthylalkohol als Fällungsmittel verwendet wurde. Die Fällungstemp. hat einen starken Einfluß auf die Verteilung des J. Die J-Absorption wird durch vorhergehende Adsorption von Elektrolyten nicht beeinflusst. Die Natur des blauen Polyvinylalkohol-Jodkomplexes wird diskutiert, läßt sich jedoch nicht angeben. (Canad. J. Res. 14. Sect. B. 105—13. März 1936. Berlin-Dahlem, Kais.-Wilh.-Inst. f. Physikal. u. Elektrochemie.) JUZA.

**Harold A. Abramson** und **Ivon R. Taylor**, *Die Reduktion einiger adsorbierter Oxydation-Reduktionindikatoren*. Taucht man einen Streifen Filtrierpapier in eine verd. Methylenblaulsg., wäscht das überschüssige Methylenblau aus u. hängt das Filtrierpapier in W. oder Phosphatpufferlsg., durch die  $\text{H}_2$  in Ggw. von Platinasbest geleitet wird, so tritt keine Red. des Farbstoffes ein. Red. tritt dagegen ein, wenn man zu der Lsg. Na-Hydrosulfit, Cystein oder Thioharnstoff hinzufügt. Wäscht man das Filtrierpapier aus, so bleibt der größte Teil des adsorbierten Methylenblaus in Form von Methylenweiß auf dem Filtrierpapier, denn nach Zugabe von Chinon oder K-Ferri-cyanid erscheint der blaue Farbstoff wieder. Nunmehr kann der adsorbierte blaue Farbstoff mehrmals reduziert u. oxydiert werden. *Lackmuspapier* wird durch Hydrosulfit in saurer u. neutraler Lsg. entfärbt. Autooxydation erfolgt nur langsam. Nach Waschen kann das farblose Papier zu dem roten oder blauen Farbstoff reoxydiert werden je nach dem  $\text{pH}$ -Wert. An Filtrierpapier adsorbiertes *Phenylsaffranin* kam in diesem adsorbierten Zustand reversibel oxydiert u. reduziert werden. (J. physic. Chem. 40. 519—21. April 1936. Cold Spring Harbor [New York], The Biological Lab.) GOTTFRIED.

**M. D. Rozenbroek**, *Über Quellungserscheinungen an Capillaren mit quellbarer Wand*. Eine einseitig geschlossene Capillare von rundem Querschnitt aus quellbarem Stoff füllt sich beim Eintauchen in waagerechter Lage in W. u. dgl. nur wenig, da das offene Ende rasch durch Quellung geschlossen wird; weiter dringt das W. ein in ein Haarrohr mit nicht völlig runder lichter Öffnung (von „gemischtem Charakter“), das aber auch in der Regel nicht vollständig gefüllt wird. Der Füllungsgrad hängt ab von dem Verhältnis der Geschwindigkeiten des Eindringens der Fl. in die Capillare u. der Quellung der Wand. Baumwollgewebe zeigen verschiedene Benetzungsgeschwindigkeiten, je nachdem, ob sie völlig trocken oder lufttrocken oder nach Trocknung mit Dämpfen, z. B. von A., Amylalkohol,  $\text{CCl}_4$ , Bzl.,  $\text{CS}_2$ ,  $\text{NH}_3$ , behandelt sind; wenn der zur Behandlung verwendete Dampf die Quellung der Cellulose begünstigt (wie trockenens  $\text{NH}_3$ -Gas), erfordert die völlige Benetzung längere Zeit u. umgekehrt. (Chem. Weekbl. 33. 406—09. 20/6. 1936. Delden, N. V. Chem. Fabriek Servo.) R. K. MÜLLER.

## B. Anorganische Chemie.

**Je. N. Jeremin** und **N. J. Kobosew**, *Zur Frage der Umkehrung des Ammoniakgleichgewichtes*. MAXTED (C. 1919. I. 594. III. 309) hat experimentell gefunden, daß oberhalb 1000° die  $\text{NH}_3$ -Konz. im Gleichgewicht  $\text{N}_2 + 3 \text{H}_2 \rightleftharpoons 2 \text{NH}_3$  bei Atmosphärendruck wieder zuzunehmen beginnt. Vff. zeigen, daß diese „Umkehrung des  $\text{NH}_3$ -Gleichgewichtes“ mit der von ihnen abgeleiteten Gleichung für die freie Energie dieser Rk.  $\Delta F = -18343 + 34,775 T \lg T - 0,007954 T^2 + 0,0,668 T^3 - 48,88 T$

nicht vereinbar ist. Eine quantitative Deutung der Ergebnisse von MAXTED ist möglich, wenn man berücksichtigt, daß unter den von MAXTED angewandten Bedingungen (ca. 3000°) sich atomarer Wasserstoff bildet, der infolge der Schnelligkeit der Abkühlung der Gase erst bei so tiefen Temp. (1000—1500°) mit dem N<sub>2</sub> unter NH<sub>3</sub>-Bldg. reagiert, bei denen der NH<sub>3</sub>-Zerfall schon eingefroren ist. MAXTED hat also kein Gleichgewicht gehabt. (J. physik. Chem. [russ.: Shurnal fitscheskoi Chimii] 7. 113—19. 1936. Moskau, Labor. für anorgan. Katalyse NICh MGU.) STACKELBERG.

**Tadeusz Urbański und Stanisław Kołodziejczyk**, *Thermische Analyse der nitratthaltigen Gemische: Ammonium-, Natrium-, Calcium- und Calciumnitrat*. (Vgl. C. 1936. I. 748. 749. 1598.) Best. der Schmelzkurven der Gemische mit NH<sub>4</sub>NO<sub>3</sub> als Hauptbestandteil. Untersucht wurden die binären Nitratgemische u. die ternären Gemische NH<sub>4</sub>NO<sub>3</sub>-NaNO<sub>3</sub>-KNO<sub>3</sub> u. NH<sub>4</sub>NO<sub>3</sub>-NaNO<sub>3</sub>-Ca(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>. NH<sub>4</sub>NO<sub>3</sub> u. Ca(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> bildet ein Eutektikum bei 71% NH<sub>4</sub>NO<sub>3</sub>, E. 111°. Das System entspricht dem V. Typ von ROSEBOOM. NH<sub>4</sub>NO<sub>3</sub>-NaNO<sub>3</sub>-KNO<sub>3</sub> bildet ein Eutektikum bei 66,5% NH<sub>4</sub>NO<sub>3</sub>, 21,0% NaNO<sub>3</sub> u. 12,5% KNO<sub>3</sub>, E. 118,5°; das System NH<sub>4</sub>NO<sub>3</sub>-NaNO<sub>3</sub>-Ca(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> bei 69% NH<sub>4</sub>NO<sub>3</sub>, 13% NaNO<sub>3</sub> u. 18% Ca(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>, E. 107,5°. (Roczniki Chem. 16. 119—25. 1936. Warschau, Techn. Hochschule.) SCHÖNFELD.

**Joachim Sperber und Johann Friedrich Bodmer**, *Basizität der phosphorigen Säure*. 1. Mitt. Vff. versuchen ein 3-bas. Salz der phosphorigen Säure darzustellen, wobei sie von Trikaliumphosphat ausgehen u. Kupfercyanür als Red.-Mittel anwenden. Auf Grund ihrer Vers.-Ergebnisse glauben Vff. schließen zu können, daß der phosphorigen Säure die Strukturformel P(OH)<sub>3</sub> zukommt. (Ber. dtsch. chem. Ges. 69. 974—77. 6/5. 1936. Goldbach bei Zürich, Zürcher Privatlab.) GAEDE.

**H. Kirchrath**, *Die synthetische Herstellung des Diamanten und die Verflüssigung des Kohlenstoffes*. Geschichtlicher Überblick. (Elektrowärme 6. 222—23. Juli 1936. Köln.) SKALIKS.

**Marc-Antoine Foëx**, *Die Trennung von geschmolzenen Borsäure-Erdalkalioxydgläsern in zwei Schichten*. Gläser von Borsäure mit den Oxyden der Erdalkalimetalle bilden innerhalb bestimmter Temp.- u. Konz.-Grenzen 2 fl. Schichten, deren obere nach dem Erstarren von glasigem u. opaleszierendem Aussehen ist. Vf. untersucht die Zuss. einiger solcher bei 1200° erschmolzener Zweischichtengläser analyt. u. bestimmt ihre D. im fl. Zustande nach der Auftriebsmethode mit einer Pt-Kugel. Erhöht man die B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Menge in einem Glase, das gleichzeitig CaO u. BaO enthält, so bleibt das Verhältnis der beiden Metalloxyde zueinander das gleiche, die in der unteren Schicht vorliegende Menge nähert sich dabei der insgesamt vorhandenen, die der oberen Schicht entfernt sich davon. (C. R. hebd. Séances Acad. Sei. 202. 1582—84. 11/5. 1936.) WEIBKE.

**R. T. Thomson**, *Einige Eigenschaften des Natriumhexametaphosphats*. Das zur Kesselspeisewasserreinigung handelsübliche Na<sub>6</sub>P<sub>6</sub>O<sub>18</sub> löst CaSO<sub>4</sub>, Ca-Oxalat u. Ca<sub>3</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> glatt auf, ebenso Sr<sub>3</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>, SrSO<sub>4</sub>, SrCO<sub>3</sub> u. Sr-Oxalat; auf Zusatz von NaSO<sub>4</sub>- u. BaCl<sub>2</sub>-Lsg. (= 376 mg BaSO<sub>4</sub>) zu einer Lsg. von 1 g Na<sub>6</sub>P<sub>6</sub>O<sub>18</sub> entsteht erst nach 20 Stdn. eine Opaleszenz, beim Kochen erscheint der Nd. Frisch gefälltes oder getrocknetes BaSO<sub>4</sub> wird durch Na<sub>6</sub>P<sub>6</sub>O<sub>18</sub> nicht gelöst. Die gleichen Erscheinungen treten beim BaCrO<sub>4</sub> auf. Mg-Phosphate werden durch Na<sub>6</sub>P<sub>6</sub>O<sub>18</sub> gelöst, auf Zusatz von NH<sub>3</sub> fällt der größte Teil des Mg aus. Fe(OH)<sub>2</sub> oder FeCO<sub>3</sub> fallen in Ggw. des Salzes nicht aus, Fe(OH)<sub>3</sub> fällt auf Zusatz von NH<sub>3</sub> aus, von dem frisch gefällten Nd. wird nur wenig durch Na<sub>6</sub>P<sub>6</sub>O<sub>18</sub> gel. Al(OH)<sub>3</sub>, ZnCO<sub>3</sub>, PbCO<sub>3</sub> u. PbCrO<sub>4</sub> verhalten sich ähnlich. Portland- u. Eisenportlandzement lassen sich durch Digerieren mit einer Na<sub>6</sub>P<sub>6</sub>O<sub>18</sub>-Lsg., die 1/2-mal soviel Salz enthält, als dem theoret. Wert entspricht, zu einem erheblichen Teil aufschließen. (Analyst 61. 320—23. Mai 1936. Glasgow.) ECK.

**W. A. Plotnikow, O. K. Kudra und J. F. Mejenny**, *Elektrochemische Untersuchung der Aluminium- und Kaliumbromide in Lösungsmittelgemischen*. (Z. Physik. Chem. Abt. A. 176. 154—59. April 1936. — C. 1936. II. 598.) KLEVER.

**Lars W. Öholm**, *Die elektrolytische Leitfähigkeit, innere Reibung und Diffusion einiger Lanthansalze*. Die Messungen wurden an Handelspräparaten, die ohne weitere Reinigung aus W. umkristallisiert waren, vorgenommen; der analyt. ermittelte W.-Geh. betrug für das Chlorid 7, das Nitrat 6 u. des Sulfat 9 Moll. — Vf. bestimmte die innere Reibung von Lsgg. verschiedener Konz. bis herunter zu 1/50-n. nach OSTWALD u. die D. pycnometr. Beide Eigg. nehmen fast linear mit zunehmender Verdünnung der Lsgg. ab. Die Best. der elektrolyt. Leitfähigkeit geschah in üblicher Weise, nach den

Ergebnissen wurde der Dissoziationsgrad der Lsgg. berechnet. Die erhaltenen Werte werden mit Angaben der Literatur verglichen. Die elektrolyt. Leitfähigkeit ist am größten beim Chlorid, wenig geringer beim Nitrat u. am schwächsten beim Sulfat; der Dissoziationsgrad ist beim Chlorid u. Nitrat sehr hoch u. prakt. gleich, dagegen beim Sulfat recht klein. In Sulfatlsgg. liegen demnach im wesentlichen Moleküle vor, dieser Umstand bedingt die geringe Diffusibilität solcher Lsgg. Die Diffusionsverss. wurden mit vom Vf. konstruierten Apparaten (vgl. Diss. Helsingfors 1902) ausgeführt. Die Diffusionsfähigkeit der untersuchten La-Lsgg. steigt kontinuierlich mit der Verdünnung, das Chlorid besitzt die größte Diffusibilität, das Sulfat die kleinste. (Soc. Sci. fenn., Comment. physico-math. 9. Nr. 2. 14 Seiten. 1936. Helsingfors, Univ., Physikal.-Chem. Lab. [Orig.: dtsh.]) WEIBKE.

**W. Kapfenberger**, *Über die elektrochemische Reduktion des Europiums*. Vf. führt die elektrochem. Red. des Eu aus Chloridlsg. durch (vgl. YNTEMA, C. 1930. II. 2625.) Durch die ausführlich beschriebene Vers.-Anordnung (Abb. im Original) wird erreicht, daß das sich bildende freie Cl keinen Einfluß auf die Elektrolyse ausübt. Als negative Elektrode dient Hg, zur Stromzuführung ein Pt-Draht, als Anodengefäß eine WOLFFSCHE Flasche, als Anodenfl. n.  $\text{H}_2\text{SO}_4$ . Die Elektrolyse wird unter Rühren mit 80 V u. einer kathod. Stromdichte von meist 0,01 Amp./qcm ausgeführt. Die Kathodenfl. zeigt bald eine weiße Trübung von  $\text{EuSO}_4$ . Nach 2—3 Tagen wird der feinkörnige  $\text{EuSO}_4$ -Nd. abfiltriert, in konz.  $\text{HNO}_3$  gel., verd., mit  $\text{H}_2\text{S}$  etwa gel. Hg entfernt u. über das Oxalat das Oxyd hergestellt. Nach 2—3-maliger Wiederholung der Elektrolyse red. erhält man ein Prod. von 98%ig. Reinheit (Spur Sm). Bei der 6. Elektrolyse erhielt Vf. röntgenspektroskop. reines Eu (<0,1% Verunreinigung). Tabellar. Übersicht der Ergebnisse. (Z. analyt. Chem. 105. 199—205. 1936. Dresden, Techn. Hochschule.) ECKSTEIN.

**Margarete Hoffer**, *Verdampfungsversuche im Vakuum an Polonium, Radium D und Radium E*. (Vgl. C. 1936. I. 1566.) Vf. berichtet über Verss. über die Verdampfungsgeschwindigkeit von Po, Ra D u. Ra E im Vakuum mit einer bereits früher beschriebenen Dest.-Methode. Für Elektroden, die Ra D, Ra E u. Po enthielten, wurde gefunden, daß Po bei tieferen Temp. verdampft als Ra E u. weiterhin als Ra D; der Unterschied beträgt gegenüber Ra D 300°, gegenüber Ra E ca. 250°. Für alte Elektroden liegen die Werte für die 3 Elemente höher als für frisch hergestellte Präparate, die Reihenfolge bleibt jedoch die gleiche. (S.-B. Akad. Wiss. Wien. Abt. II a. 144. 393—96. 1935. Wien, Institut für Radiumforschung.) G. SCHMIDT.

**Elisabeth Rona und Margarete Hoffer**, *Verdampfungsversuche an Polonium in Sauerstoff und Stickstoff*. Aus den Ergebnissen der Verss. verschiedener Autoren konnte geschlossen werden, daß die Verdampfungstemp. außer von der Unterlage auch von dem das Po umgebenden Gas stark beeinflusst wird. Die Verdampfung wird einen anderen Verlauf nehmen, wenn das Po als Metall, wie wenn es als eine gasförmige Verb. vorliegt. Vff. beschreiben Verss. mit O u. N, bei denen die Herst., Verdampfung u. Messung des Präparates im Gasraum selbst erfolgte, ohne daß es mit Außenluft in Berührung kam. Dies erforderte eine gasdichte Apparatur mit einer Verschlussfolie, die die  $\alpha$ -Strahlen des Po durchließ. Eine schemat. Darst. des App. wird wiedergegeben. Aus den Verss. geht hervor, daß das Po im N bei niedrigerer Temp. verdampft als im O. (S.-B. Akad. Wiss. Wien. Abt. II a. 144. 397—402. 1935. Wien, Institut für Radiumforschung.) G. SCHMIDT.

**Kōkiti Sano**, *Über den Dissoziationsdruck von Kupfervitriol*. Vf. bestimmt in einer für diesen Zweck konstruierten u. ausführlich beschriebenen App. den Dissoziationsdruck von Kupfervitriol in Abhängigkeit von der Temp. Die graph. Auswertung ergibt eine Kurve, die mathemat. folgender Formel entspricht:  $\log p_{\text{H}_2\text{O}} = (-2894,47/T) + 10,811$ , wobei  $p_{\text{H}_2\text{O}}$  der Dissoziationsdruck u.  $T$  die absol. Temp. bedeuten. Es werden weiter für die Rk.  $\text{CuSO}_4 \cdot 5 \text{H}_2\text{O} = \text{CuSO}_4 \cdot 3 \text{H}_2\text{O} + 2 \text{H}_2\text{O}$  eine Reihe von thermodynam. Daten bestimmt: Aus den Mol.-Wärmen wird  $\Delta H$  berechnet. Weiter wird dann die Änderung der freien Energie u. die Dissoziationswärme bei 25° angegeben. Für  $\Delta H$  besteht folgende Gleichung:

$$\Delta H = 27,030 - 1,08 T - 0,0019 T^2 + 0,000 001 48 T^3$$

für  $\Delta F^0$ :

$$\Delta F^0 = 27,030 + 1,08 T \ln T + 0,0019 T^2 - 0,000 000 74 T^3 - 79,184 T$$

$$\Delta H_{298} = 26,578 \text{ cal}; \quad \Delta F^0_{298} = 5,616 \text{ cal}; \quad \Delta S^0_{298} = 71,01 \text{ E. U.}$$

(Sci. Rep. Tōhoku Imp. Univ. [1] 24. 719—23. Febr. 1936.)

E. HOFFMANN.

## C. Mineralogische und geologische Chemie.

**M. L. Solotar und A. S. Ssacharow**, *Murmanit, ein neues nutzbares Vorkommen der Tundren von Lowosero*. (Rare Metals [russ.: Redkije Metally] 5. 37—39. März/April 1936.) R. K. MÜLLER.

**N. L. Bowen und R. B. Ellestad**, *Nephelingegegensätze*. Chem. Analysen von *Nephelin* aus einem  $\text{Na}_2\text{O}$ -haltigen Phonolit u. aus einem  $\text{K}_2\text{O}$ -haltigen Mellilit-Leucit-Nephelinit ergaben für den ersteren eine Zus. von 61,8% Nephelin, 12,9 Kaliophyllit, 4,5 Anorthit, 20,8 Albit u. für den zweiten 57,0% Nephelin, 37,6 Kaliophyllit, 4,4 Anorthit u. 1,0 Albit. Hieraus ergibt sich, daß der Geh. an  $\text{Na}_2\text{O}$  bzw.  $\text{K}_2\text{O}$  abhängig ist von dem Magma, aus dem das Mineral kristallisiert. (Amer. Mineralogist 21. 363 bis 368. Juni 1936. Geophysical Lab. and Univ. of Minnesota.) GOTTFRIED.

**H. Schnaase**, *Über die Änderung des Achsenverhältnisses und der Lage des rhombischen Schnittes mit der Temperatur beim Anorthit vom Vesuv*. Die Änderung einiger Flächenwinkel eines Anorthitkristalles vom Vesuv mit der Temp. wurde im Bereiche von Zimmertemp. bis 973° bestimmt. Die Fundamentalgrößen des Koordinatensystems u. die Pinakoidwinkel für Temp. bis 1000° wurden daraus berechnet. Der Verlauf der theoret. Kurve für den Winkel  $\sigma$  (durch den die Lage des rhomb. Schnittes gegeben ist) mit der Temp. wurde ermittelt u. die Möglichkeit der Anwendung der Lage des rhomb. Schnittes als geolog. Thermometer diskutiert. (Z. Kristallogr., Kristallgeometr., Kristallphysik, Kristallchem. [Abt. A d. Z. Kristallogr., Mineral., Petrogr.] 93. 444—63. März 1936. Jena, Mineralog. Inst. d. Univ.) SKALIKS.

**St. Kreutz**, *Über die Lumineszenzeigenschaften der Calcite*. (Mit besonderer Berücksichtigung der polnischen Lagerstätten). Die Calcite wurden 2 Stdn. auf Temp. zwischen 300° u. Rotglut erhitzt u. nach der Abkühlung auf Zimmertemp. unter der Quarzlampe auf Lumineszenzvermögen geprüft. Mit fortschreitender Vorerhitzung nahm das Fluoreszenzvermögen der anfangs rötlich fluoreszierenden Proben allmählich ab, um schließlich ganz zu verschwinden. Bei 2 Calcitstufen, die anfangs bläulich bis bläulichweiß fluoreszierten, trat nach dem Erhitzen auf 300—330° eine hellgelbe Fluoreszenz auf, die nach dem Erhitzen auf 680° wieder verschwand. In einem weiteren Falle erschien die citronengelbe Fluoreszenz erst nach dem Erhitzen auf 580—680°. Läßt man die ausgeglühten Proben bei Ggw. von  $\text{W}$ . mit  $\text{CO}_2$  reagieren, so werden sie wieder lumineszenzfähig. — Auf Grund der Lumineszenzspektren lassen sich mehrere Typen von Calciten unterscheiden. Der erste, am meisten verbreitete Typus ist der rot fluoreszierende (z. B. Calcit von Baltagul 665—628  $\mu$ ). Der 2. Typus mit blau- bis blauvioletter Lumineszenz wird durch den Calcit von Miękinia vertreten. Beide Typen können auch gemischt auftreten. Ein 3. Typus zeigt ein Lumineszenzspektrum, das sich über den ganzen sichtbaren Spektralbereich ausdehnt (Calcite von Zabierzów, 1. Generation, Niewziska u. a.). — Manchen Calciten, so jenen von Egremont u. Czerna bei Krakau, scheint jedes Lumineszenzvermögen zu fehlen. — Die Unters. der Lumineszenz der Kalkspate erscheint als ein wichtiges Hilfsmittel bei der Lagerstättenunters. — Stärkere Phosphoreszenz tritt vor allem bei den Calciten des Typus 3 auf. In fl. Luft gekühlte Kalkspate, deren Lumineszenzintensität häufig stark erhöht ist, leuchten auch stärker nach. Der bläulich fluoreszierende Calcit von Niewziska leuchtet gelblich nach, der nach dem Erhitzen gelblich fluoreszierende Kristall dagegen bläulich. — Ferner werden einige Angaben über die durch Röntgenstrahlen erregte Lumineszenz einiger Calcite, sowie von Fluoriten (Boltsbury Mine, Derbyshire u. Göschen) gemacht. In diesem Falle ist das Lumineszenzspektrum komplizierter gebaut als bei UV-Erregung. — Eine Anzahl von Lumineszenzspektren ist im Original reproduziert. (Bull. int. Acad. polon. Sci. Lettres. Ser. A. 1935. 486—500. 2 Tafeln.) KUTZELNIGG.

**A. H. Phillips und H. H. Hess**, *Differentiationsmetamorphose an Kontakten zwischen Serpentinil und silicathaltigem Muttergestein*. Unter *Serpentinil* versteht man serpentinisierte ultrabas. Intrusionen in hauptsächlich stark gefalteten geosynklinalen Sedimenten. An Hand mehrerer derartiger Vork. wird die kontaktmetamorphe Einw. dieser Intrusionen untersucht. (Amer. Mineralogist 21. 333—62. Juni 1936. Princeton, New Jersey, Univ.) GOTTFRIED.

**Paul F. Kerr und Eugene N. Cameron**, *Fullererde bentonitischen Ursprungs von Tehachapi, California*. Ein Ton mit den entfärbenden Eigg. der Fullererde bestand aus einem Gemisch von Montmorillonit u. einem Zeolith, wahrscheinlich Heulandit. Er ist aus vulkan. Aschen durch Verwitterung entstanden u. gehört zu den Bentoniten. (Amer. Mineralogist 21. 230—44. April 1936.) ENSZLIN.

**I. A. Moltchanow**, *Neue Daten über die Quecksilbervorkommen von Tschagan-Usum im Altaigebirge*. Beschreibung eines Zinnobervork., seines geolog. Ursprungs, seiner Morphologie u. mineral. Zus. u. Beurteilung seiner Abbauwürdigkeit. (Rare Metals [russ.: Redkije Metally] 5. 14—23. März/April 1936.) R. K. MÜLLER.

**F. A. Paneth**, *Der Heliumgehalt der Atmosphäre*. Während der O<sub>2</sub>- u. der N<sub>2</sub>-Geh. der Atmosphäre an verschiedenen Stellen der Erde konstant sind u. Erfahrungen über ihre Veränderung mit der Zeit u. in größeren Höhen nicht vorliegen, scheint nach orientierenden Unterss. des Vf. der He-Geh. charakterist. Unterschiede aufzuweisen. So wechselt die He-Menge um mindestens 3%, je nachdem die Proben über der Erde oder über dem Meer entnommen wurden. In der Nähe von Ölfeldern, die ja stets He führen, dürfte die Anreicherung wohl noch stärker sein. Wegen der geringen D. des He ist mit einem höheren He-Geh. der Stratosphäre zu rechnen; die Unters. einer Probe aus einer Höhe von 21 km über England ergab einen um 8% höheren Geh. — Zur Best. dieser geringen Unterschiede hat Vf. ein Verf. ausgearbeitet, das es gestattet, in 1 cem Luft das He mit einer Genauigkeit von 1% zu ermitteln; es können somit noch Änderungen von nur  $5 \cdot 10^{-6}$ % erfaßt werden. (Current Sci. 4. 804—06. Mai 1936. London S. W. 7, Imperial Coll. of Science.) WEIBKE.

## D. Organische Chemie.

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

**H. Staudinger**, *Über hochpolymere Verbindungen*. 132. Mitt. *Bemerkungen zu der Arbeit von K. H. Meyer und A. van der Wyck: Die Viscosität von Lösungen aliphatischer Kohlenwasserstoffe*. (131. vgl. C. 1936. I. 3124.) Entgegnung auf die Arbeit von MEYER u. VAN DER WYCK unter Heranziehung des Referates (C. 1935. II. 3644). Nur die Messungen der relativen Viscosität von K. H. MEYER sind auf 0,04% genau, die spezif. Viscositäten sind mit einer Unsicherheit von 1—2% behaftet, ähnlich wie die Freiburger Zahlen. Zur ersten Erschließung eines Gebietes ist Unters. vieler Verb.-Klassen wichtiger als maximale Genauigkeit. Die Formel für den Zusammenhang von Viscosität u. Mol.-Gew., die MEYER aufstellt, unterscheidet sich von der des Vf. nur durch ein Korrektionsglied. Die Formel ist nur anwendbar, wenn die absol. Viscosität des gel. hoch (ca. 10-mal so groß) ist gegenüber der des Lösungsm., was MEYER nicht genügend beachtet. Die ersten „Präzisionsmessungen“ MEYERS weichen von den späteren bis zu 8% ab; die späteren stimmen bei höchstmolekularen KW-stoffen gut mit den Freiburger Messungen überein, u. nur auf diese ist das Viscositätsgesetz anwendbar (Beispiel 16-Äthylhentiakontan, auf 1,4 g in 100 cem Lsg. umgerechnet). MEYERS Kritik ist also abzulehnen. — Der von MEYER konstatierte Einfluß von Ringldg. u. Doppelbindung auf die Viscosität ist durch die Unterss. des Vf. u. seiner Mitarbeiter längst bekannt. Nach früheren u. neueren Unterss. des Vf. ist der Gültigkeitsbereich des Viscositätsgesetzes so groß (Mol.-Gew. 400—450 000), daß eine Extrapolation berechtigt ist. Die Micellartheorie MEYERS (osmot. Bestst.) hat manche Verwirrung gebracht. Die Viscosität hängt nicht mit dem micellaren, sondern dem makromolekularen Bau der Kolloidteilchen zusammen. Vgl. auch nachst. Ref. (Ber. dtsh. chem. Ges. 69. 203—08. 8/1. 1936. Freiburg i. Br., Univ., Chem. Lab.) W. A. ROTH.

**H. Staudinger** und **H. Moser**, *Über hochpolymere Verbindungen*. 133. Mitt. *Viscositätsuntersuchungen an Lösungen von Glykolestern und Dicarbonsäureestern*. (Vgl. vorst. Ref.) Die spezif. Viscosität  $\eta$  einer Lsg. von Stoffen mit Fadenmolekülen, die 1,4 g in 100 cem Lsg. enthält, ist gleich der Zahl der Kettenglieder  $n$  mal einer vom Lösungsm. abhängigen Konstanten, was an vielen Stoffen ganz verschiedener Art bestätigt ist. Wegen der Schwerlöslichkeit der hohen Paraffine untersuchen Vff. langkettige Ester von Glykolen u. Dicarbonsäuren (*Decandioldilaurinat*, *-dimyristinat* u. *-dipalmitat* u. die *Cetylestere* der *Sebacin*- u. *Thapsiasäure*, ferner den *Oleyl ester* der *Thapsiasäure*). Die *Herst.* u. *Eigg.* der Ester werden beschrieben (s. Original). Bei den Decandiolestern finden Vff. (in Bzl. u. CCl<sub>4</sub> bei 20 u. 60°) 1—3% kleinere spezif. Viscositäten, als die Formel angibt, bei den Cetylestern sind die bald positiven, bald negativen Abweichungen etwas kleiner, bei den vielleicht nicht ganz reinen Oleylestern sind die beobachteten Werte um ca. 5% zu niedrig. Ester, die bei ganz verschiedenem Bau die gleiche Zahl von Ketten-C-Atomen haben (*Sebacin-Dicetyl* u. *Decandioldipalmitat*) haben gleiche spezif. Viscosität: die Länge des Moleküls, nicht der Bau ist entscheidend! Schließlich werden die *1,3-Propylenglykolester* der *Laurin*-, *Myristin*- u. *Palmitinsäure*, die voraussichtlich mäanderförmig gekrümmten Bau be-

sitzen, unter gleichen Bedingungen untersucht. Ähnlich wie bei den entsprechenden Äthyl- u. Butylenglykolestern fallen die spezif. Viscositäten um 2–5% zu niedrig aus; die Temp.-Abhängigkeit ist die gleiche wie bei den anderen Verbb. Eine Verkürzung der Kette infolge einer Anziehung der O-Atome durch Nebenvalezen ist wahrscheinlich. — Die FF. der Decandiolester liegen infolge des unregelmäßigen Baues ihrer Fadenmoll. 20–30° tiefer als die der n. Paraffine mit gleicher Kettengliederzahl. Die FF. der 1,3-Propylenglykolester liegen höher als die der 1,2-Propyl- u. 1,3-Butylenderiv., weil bei letzteren die Krystallgitterkräfte zwischen den langgestreckten Fadenmoll. durch die Seitenketten zerstört werden. (Ber. dtsh. chem. Ges. 69. 208 bis 213. 8/1. 1936. Freiburg i. Br., Univ., Chem. Lab.) W. A. ROTH.

**Kurt H. Meyer und A. van der Wyk**, *Entgegnung auf Staudingers „Bemerkungen“ zu unserer Arbeit: Die Viscosität von Lösungen aliphatischer Kohlenwasserstoffe.* (Vgl. vorvorst. Ref.) Fortsetzung der Polemik. Bzgl. der Einzelheiten muß auf das Original verwiesen werden. (Ber. dtsh. chem. Ges. 69. 545–48. 4/3. 1936.) PANGRITZ.

**G. V. Schulz**, *Über die Verteilung der Molekulargewichte in hochpolymeren Gemischen und die Bestimmung des mittleren Molekulargewichtes.* 134. Mitt. *über hochpolymere Verbindungen.* (133. vgl. vorvorst. Ref.) Um die Zus. eines hochpolymeren Gemisches aus den Polymerhomologen quantitativ zu erfassen, muß man die Verteilungsfunktion kennen. Der Zusammenhang zwischen dem Polymerisationsgrad  $P$  u. der Molzahl der in einem Grundmol vorhandenen Moleküle vom Polymerisationsgrad  $P$  wird durch die Häufigkeitsverteilungsfunktion bestimmt. Vf. definiert als mittleres Mol.-Gew. eines Stoffes die Größe, durch die man eine gegebene Menge des Stoffes in Gramm dividieren muß, um die darin vorhandene Anzahl Grammoleküle zu erhalten. Der so erhaltene Durchschnittswert stimmt mit den durch die osmot. Methoden erhaltenen Durchschnittswerten überein. Ein Zusammenhang zwischen dem so definierten mittleren Mol.-Gew. oder dem mittleren Polymerisationsgrad u. der Häufigkeitsverteilungsfunktion wird angegeben. Die Massenverteilungsfunktion gibt an, wieviel M. in Gramm den Molekülen eines bestimmten Polymerisationsgrades zukommt. Durch Integration der Massenverteilungsfunktion wird die integrale Verteilungsfunktion erhalten. Vf. gibt den Zusammenhang des mittleren oder osmot. Polymerisationsgrades oder Mol.-Gew. mit dem viscosimetr. Polymerisationsgrad oder Mol.-Gew. an. Der mittlere Polymerisationsgrad (Mol.-Gew.) ist immer kleiner als der viscosimetr. Polymerisationsgrad (Mol.-Gew.) (KERN, C. 1936. I. 307). Kennt man die Verteilungsfunktion in einem polymerhomologen Gemisch, so kann man die Abweichungen der beiden Polymerisationsgrade bzw. Mol.-Geww. berechnen. Aus diesen Abweichungen lassen sich umgekehrt Aussagen über den Grad der Einheitlichkeit oder Uneinheitlichkeit eines Gemisches machen. — Die Verteilungsfunktionen werden ermittelt für eine Polystyrolfraktion, deren Molekülgrößenverteilung von SIGNER u. GROSZ (C. 1934. II. 1436) mit Hilfe der Ultrazentrifuge untersucht wurde, für ein unfraktioniertes Polymerisat von Isobutylen, u. eine hochmolekulare, schwach abgebaute Nitrocellulose nach einer neuen Fraktioniermethode. Die Verteilungsfunktion einer Fraktion besitzt Ähnlichkeit mit einer GAUSSschen Fehlerkurve; der mittlere Polymerisationsgrad ist gleichzeitig der häufigste Polymerisationsgrad. Je weniger einheitlich eine Fraktion ist, um so größer sind die Abweichungen des viscosimetr. vom mittleren Mol.-Gew. Die viscosimetr. Methode zur Mol.-Gew.-Best. wird bei „gut vereinheitlichten“ Fraktionen durch die molekulare Uneinheitlichkeit nicht wesentlich beeinträchtigt. Für ein Polymerisat (Polyisobutylen) wird mit Hilfe einer neuen Fraktioniermethode (vgl. C. 1936. I. 3117) eine Verteilung ermittelt, die dann auftritt, wenn hochpolymere Moleküle durch eine Kettenrk. entstehen. Die Verteilung in einer hochmolekularen Nitrocellulose wird ebenfalls durch Fraktionierung ermittelt; sie ist ganz verschieden von der in einem Polymerisat, so daß die Entstehungsweise der Cellulose in der Pflanze eine grundsätzlich andere sein muß als die eines synthet. hochmolekularen Stoffes. Die Verteilung ähnelt derjenigen der Polystyrolfraktion, weicht aber besonders für die höchstmolekularen Anteile ab. Vf. nimmt an, daß jeder Entstehungsart (Fraktionierung, Polymerisation, Abbau) eine bestimmte Verteilung entspricht, so daß aus dieser Verteilung umgekehrt auf die Entstehung geschlossen werden kann. (Z. physik. Chem. Abt. B. 32. 27–45. April 1936. Freiburg i. Br., Univ.) KERN.

**H. Staudinger**, *Über hochpolymere Verbindungen.* 135. Mitt. *Bemerkungen zu der Arbeit von K. H. Meyer und A. van der Wyk: Die Viscosität von Lösungen aliphatischer Kohlenwasserstoffe.* (134. vgl. vorst. Ref.) Entgegnung auf die C. 1935. I. 1853. II. 3644 referierten Arbeiten von K. H. MEYER u. A. VAN DER WYK über Präzisionsviscositäts-

messungen an Lsgg. von aliph. KW-stoffen. Vf. weist die scharfe Kritik von MEYER u. VAN DER WYK an der Meßgenauigkeit der Viscositätsmessungen des Vfs. u. seiner Mitarbeiter zurück. Die Präzisionsmessungen von MEYER u. VAN DER WYK zeigen in beiden Arbeiten (l. c.) Abweichungen; ihre Genauigkeit ist ungefähr dieselbe wie die von Messungen des Vf. u. seiner Mitarbeiter. Während MEYER u. VAN DER WYK ihre Messungen im UBBELOHDESchen Viscosimeter ausführen, benutzen Vf. u. Mitarbeiter das OSTWALDSche Viscosimeter. Die beiden Meßmethoden werden verglichen. Die Messungen selbst stehen mit den vom Vf. erhaltenen Resultaten in Übereinstimmung. Die von MEYER u. VAN DER WYK aufgestellte Viscositätsbeziehung (C. 1935. II. 3644) für Paraffine ist nur bei niedermolekularen Prodd. gültig, während die Beziehung des Vf. einen großen Gültigkeitsbereich besitzt. Vf. behandelt ferner das Viscositätsgesetz für polymere KW-stoffe ( $K_{\text{äq.}}$ -Konstante C. 1932. I. 2828), die Viscosität von KW-stoffen mit verzweigter Kette (C. 1934. I. 1024. 1935. II. 1330), von Glycerinestern (C. 1935. II. 1331), von gesätt. u. ungesätt. Verb. (C. 1934. II. 3237), von Verb. mit Ringen als Kettenglieder (C. 1934. I. 1024. II. 1437). (Helv. chim. Acta 19. 204—18. 16/3. 1936. Freiburg i. Br., Univ.) KERN.

**Kurt H. Meyer** und **A. van der Wyk**, *Entgegnung auf vorstehende Bemerkungen*. Die Entgegnung enthält folgende Abschnitte: Methodik u. Genauigkeit der Resultate. Definition der Konz. Genauigkeit der Zitate. Gültigkeit des Viscositätsgesetzes. (Helv. chim. Acta 19. 218—21. 16/3. 1936. Genf, Univ.) KERN.

**H. Staudinger** und **H. Eilers**, *Über hochpolymere Verbindungen*. 136. Mitt. *Über den Bau der Stärke*. (135. vgl. vorvorst. Ref.) Zwischen Cellulose u. Stärke bestehen erhebliche Unterschiede im Bau der Makromoleküle, durch die das verschiedene physikal. Verh. der beiden Polysaccharide erklärt wird. Vff. behandeln die Anschauungen von KARRER, K. H. MEYER, SAMEC, NÄGELI über den Bau der Kolloidteilchen der Stärke. Über das Mol.-Gew. der Stärke liegen vor ultrazentrifugale Messungen von LAMM (C. 1935. I. 401), osmot. u. viscosimetr. Messungen von BLTZ, aus denen sich eine  $K_m$ -Konstante von etwa  $1 \cdot 10^{-4}$  errechnet, osmot. Messungen u. Diffusionsmessungen von SAMEC, Messungen nach der Dialysenmethode von BRINTZINGER (C. 1931. II. 399), Endgruppenbest. von HAWORTH u. HIRST (C. 1936. I. 774), deren Ergebnisse besprochen werden. Die Stärkemoleküle sind wahrscheinlich nicht wie die Cellulosemoleküle gestreckte Fadenmoleküle; auf Grund der niederen  $K_m$ -Konstante ( $1,0 \cdot 10^{-4}$ ) sind die Stärkemoleküle entweder spiralförmige Gebilde oder verzweigt, wodurch die Beobachtungen von HAWORTH über eine relativ große Menge von Tetramethylglucose bei der Spaltung der vollmethylierten Stärke erklärt werden könnten. Durch die starke Kettenverkürzung der Stärkemoleküle haben Stärken vom Mol.-Gew. 10000—100000 den Charakter von Hemikolloiden, während sie nach dem Mol.-Gew. Mesokolloide sind. Die eukolloiden Stärken sind wahrscheinlich besonders hochmolekular. — Um die Konst. der Stärke aufzuklären, muß der Bau der Kolloidteilchen (Moleküle oder Micellen), die Größe u. die Gestalt der Moleküle untersucht werden. Die Frage über den Bau der Kolloidteilchen in Stärkelsgg. wurde von den Vff. zuerst an Abbauprodd. der Stärke, die durch Einw. von Diastase oder Säure auf native Stärke erhalten wurden, untersucht. Durch enzymat. Abbau wurden Stärken vom Mol.-Gew. 10000—20000 erhalten, die schwer zu reinigen sind, durch Säureabbau (2-n. Salzsäure bei 100°, Ameisensäure bei 100°) solche vom Mol.-Gew. 10000—100000, aus denen durch Fraktionierung u. Umfällen (aus  $H_2O$  mit Methanol) aschearme bzw. ganz aschefreie Prodd. gewonnen werden können. Die Mol.-Gew. werden auf Grund der Viscosität u. einer  $K_m$ -Konstante von  $1 \cdot 10^{-4}$  geschätzt. Der Abbau mit HCl geht rascher als der mit Ameisensäure. Die abgebauten Stärken werden viscosimetr. in W., Formamid, Ameisensäure u. 1-n. NaOH (hierin unter  $O_2$ -Ausschluß in sorgfältig gereinigtem  $N_2$ ) untersucht. Die Temp.-Abhängigkeit ( $\eta_{sp.} 60^\circ / \eta_{sp.} 20^\circ$ ) der spezif. Viscosität ist in allen Lösungsm. etwa 0,8—0,9 u. besitzt dieselbe Größe wie bei anderen, makromolekular gebauten Stoffen. In verd. Lsgg. steigt die spezif. Viscosität von Stärkelsgg. proportional der Konz., in höherkonz. Lsgg. dagegen in Übereinstimmung mit anderen hochmolekularen Stoffen stärker an. In gleichkonz. Lsgg. ist die spezif. Viscosität der abgebauten Stärken in Ameisensäure, Formamid u. W. annähernd die gleiche, in 1-n. NaOH dagegen um etwa 10—20% höher, was unter der Annahme der Bldg. eines Na-Salzes auf Grund des Viscositätsgesetzes erklärt werden kann. Der Befund, daß Stärkeabbau prodd. in so verschiedenen Lösungsm. annähernd die gleiche Viscosität zeigen, beweist den makromolekularen Bau der Kolloidteilchen u. spricht gegen einen micellaren Bau, da die Micellgröße u. damit die Viscosität in verschiedenen Lösungsm. sich stark

ändern müßte. — Der makromolekulare Bau wird aber auch durch Überführung der Stärken in polymeranaloge Stärkeacetate bewiesen; die abgebauten Stärken lassen sich acetylieren, ohne daß sich ihr Polymerisationsgrad ändert. SAMEC u. KNOP (C. 1935. I. 34) zeigten, daß sich die osmot. oder diffusiometr. ermittelte „Molatgröße“ von Stärken nach dem Acetylieren u. Desacetylieren nicht ändert. Vff. acetylieren durch HCl abgebaute Stärken vom Mol.-Gew. 20000—75000 in Pyridin u. Essigsäureanhydrid (PRINGSHEIM, BERGMANN). Die Stärkeacetate lassen sich wie Celluloseacetate in methylalkoh. NaOH unter O<sub>2</sub>-Ausschluß bei gewöhnlicher Temp. verseifen. Die Viscosität der Stärke in Ameisensäure verändert sich durch die Veresterung u. Verseifung nicht, die Kolloidteilchen haben sich also durch diese Behandlung nicht geändert; man kann demnach an Stärken chem. Umsetzungen vornehmen, ohne daß sich dabei die Teilchengröße ändert. Diese Beständigkeit der Teilchengröße bei chem. Umsetzungen ist nur verständlich, wenn die Kolloidteilchen die Makromoleküle selbst sind. — Die spezif. Viscosität der Stärkeacetate in Ameisensäure ist etwas größer als die der polymeranalogen Stärken. In Chlf. u. Dioxan zeigen die Stärkeacetate höhere spezif. Viscosität als in Äthylenbromid, Ameisensäure u. Aceton, was vielleicht auf unterschiedlicher Solvatation beruht (vgl. über Polystyrole STAUDINGER u. HEUER, C. 1935. II. 345). Kryoskop. Mol.-Gew.-Bestst. von abgebauten Stärken in Ameisensäure u. Stärkeacetaten in Dioxan ergaben hohe Gefrierpunktsdepression, also niedere Mol.-Geww.; solche anomale Erscheinungen wurden auch an anderen Hochmolekularen beobachtet (C. 1936. I. 3123); sie dürfen um so weniger zur Mol.-Gew.-Best. herangezogen werden, als die Stärkeacetate in Äthylenbromid kleine Gefrierpunktsdepressionen ergeben u. die aus Viscositätsmessungen erhaltenen hohen Mol.-Geww. mit osmot. Messungen übereinstimmen. Die Überführung der Stärken in polymeranalogue Nitrate gelingt nicht. Man erhält, unabhängig von der Nitrierdauer, abgebaute Stärkenitrate; wahrscheinlich erfolgt vor der Nitrierung ein starker Abbau, während die gebildeten Stärkenitrate gegen das Nitriergemisch beständig sind. (Ber. dtsh. chem. Ges. 69. 819—48. 1/4. 1936. Freiburg i. Br., Univ.) KERN.

**H. Staudinger** und **H. Eilers**, *Über hochpolymere Verbindungen*. 137. Mitt. *Über den makro-molekularen Aufbau des Lichenins*. (136. vgl. vorst. Ref.) Die acetylyt. Spaltung des Lichenins ergibt wie bei der Cellulose, allerdings in geringerer Ausbeute, Octacetylcellulose. KARRER nahm deshalb an, daß die beiden Polysaccharide nahe verwandt seien, während andere Forscher (TOLLENS, PRINGSHEIM) dem Lichenin dasselbe Aufbauprinzip, aber ein wesentlich kleineres Mol.-Gew. zuschrieben. Diese Auffassung ist aber auf Grund der heutigen Kenntnis der polymerhomologen Cellulosen (STAUDINGER) nicht mehr haltbar. Viscositätsmessungen an nach KARRER hergestelltem u. nach PRINGSHEIM gereinigtem Lichenin in 1-n. NaOH u. in SCHWEIZERS Reagens ergaben folgendes: Die spezif. Viscosität steigt in verd. Lsgg. proportional der Konz.; die  $\eta_{sp}/c$ -Werte sind innerhalb der Fehlergrenzen für beide Lösungsm. gleich; dies spricht für einen makromolekularen u. gegen einen micellaren Aufbau des Lichenins. Die größere Löslichkeit des Lichenins im Verhältnis zur Cellulose weist darauf hin, daß die Licheninmoleküle wie die Stärkemoleküle (vgl. vorst. Ref.) verzweigt oder mäanderförmig gekrümmt sind. Die  $K_m$ -Konstante, die noch nicht bestimmt ist, ist voraussichtlich kleiner als die der Cellulose; das Lichenin ist hochmolekular u. besitzt mindestens ein Mol.-Gew. von 10000. Die Überführung in polymeranalogue Licheninderivv., durch die der makromolekulare Bau bewiesen werden könnte, gelang nicht. Bei der Nitrierung (HNO<sub>3</sub>:H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> = 1:2) werden Licheninnitrate (N-Geh. 12,6%) erhalten, deren spezif. Viscosität in Butylacetat wesentlich kleiner ist als die der Ausgangslichenine in Schweizerlsg. Der Abbau der Lichenine durch das Nitriergemisch geschieht wie bei den Stärken vor der Nitrierung, da gebildete Licheninnitrate gegen das Nitriergemisch beständig sind. Die Temp.-Abhängigkeit der spezif. Viscosität der Licheninnitrate ist dieselbe wie bei den Stärke- oder Cellulosenitrat. (Ber. dtsh. chem. Ges. 69. 848—51. 1/4. 1936. Freiburg i. Br., Univ.) KERN.

**H. Staudinger** und **E. Dreher**, *Über hochpolymere Verbindungen*. 138. Mitt. *Über das Zerreißen von Fadenmolekülen der Cellulose beim Vermahlen*. (137. vgl. vorst. Ref.) STAUDINGER u. HEUER (C. 1934. II. 1434) zeigten, daß hochmolekulare, eukolloide Polystyrole durch mechan. Behandlung in einer Kugelmühle zu meso- u. hemikolloiden Prodd. abgebaut werden können. Im Hinblick auf die Bedeutung des Mahlens der Cellulose in der Technik untersuchten Vff. das Zerreißen der Fadenmoleküle eukolloider Cellulosen bei mechanischer Behandlung. Fichtenholz Zellstoffe, die verschiedene Zeiten (1/2—7 1/2 Std.) im Holländer gemahlen wurden, ändern dabei, auch

wenn sie totgemahlen werden, ihren Polymerisationsgrad nicht. — In einer Achatmikrokugelmühle nach BLOCH-ROSETTI wird Rohbaumwolle unter Wasserzusatz verschieden lang gemahlen. Das Mol.-Gew., das durch Viscositätsmessung in Schweizerlsg. unter Ausschluß von Luft u. Licht bestimmt wird, nimmt hierbei in 4, 8, 12 Stdn. von ca. 230 000 auf ca. 140 000, 100 000, 60 000 ab. Die angewandte Rohbaumwolle u. die Mahlungsprodd. werden nach STAUDINGER u. HAAS (C. 1932. II. 1911) in polymeranaloge Nitrate übergeführt u. auch bei diesem Mol.-Gew. u. Polymerisationsgrad bestimmt; diese Nitrate haben ungefähr denselben Polymerisationsgrad wie die abgebauten Cellulosen selbst. Nach diesem Verf. untersuchen Vf. native, mercerisierte u. gebeuchte Rohbaumwolle, gebeuchte Ramie u. Linters. Der Mahlungsabbau erfolgt bei allen Prodd. etwa gleich; nach 12 Stdn. wird in allen Fällen eine Cellulose vom Polymerisationsgrad 300 erhalten. Auf Grund der Verss. ist zu erwarten, daß in den PLAUSONschen Kolloidmühlen ein starker Abbau der Cellulose eintritt. — Nitrocellulose wird unter Wasserzusatz in der Kugelmühle noch etwas stärker abgebaut als Cellulose. Polystyrol wird unter Wasserzusatz in 4, 8, 12 Stdn. von einem Mol.-Gew. 600 000 bis zu Mol.-Gew. 350 000, 125 000, 12 500 abgebaut. — Während Polystyrole in Tetralinlsg. bei turbulenter Strömung unter Druck durch feine Löcher in einem dünnen Platinblech abgebaut werden (STAUDINGER u. HEUER, l. c.) werden Nitrocellulosen in Aceton- u. Amylacetalgl. im gleichen App. nicht abgebaut. (Ber. dtsh. chem. Ges. 69. 1091—98. 6/5. 1936. Freiburg i. Br., Univ.) KERN.

**H. Staudinger, E. Dreher und A. af Ekenstam, Über hochpolymere Verbindungen.** 139. Mitt. *Über Vermahlen von Holz.* (138. vgl. vorst. Ref.) Die Cellulose von Baumwolle, Ramie, Hanf, Flachs ist in SCHWEIZERS Reagens I., ebenso Zellstoffe aus Holz, Viscose- u. Kupferseide. Dagegen werden bei der Behandlung von Holz (Weißtannensägemehl) mit SCHWEIZERS Reagens nur 2—3% Cellulose herausgelöst, also nur 3 bis 6% der im Weißtannenholz enthaltenen ca. 57% Cellulose. Die Angabe von BERGSTRÖM (C. 1933. II. 2212), daß der in Schweizerlsg. I. Anteil der Cellulose durch Vermahlen stark ansteigt, wird von den Vf. bestätigt. Nach 12—40-std. Vermahlen von Holz in trockenem oder in nassem Zustand in einer Porzellankugelmühle oder in einer Kugelmühle nach BLOCH-ROSETTI werden 30—50% der im Holz vorhandenen Cellulose in SCHWEIZERS Reagens I. Beim Vermahlen von Holz erfolgt (vgl. vorst. Ref.) ein Abbau der Holzcellulose. Cellulose im nichtgemahlenen Weißtannenholz besitzt einen Polymerisationsgrad von 800—1000, nach intensivem Vermahlen des Holzes nur noch 200—300. Ähnlich wie unl., dreidimensionales Polystyrol durch Vermahlen in l. Prodd. übergeführt werden kann, so kann auch die im Holz zu dreidimensionalen Makromolekülen verknüpfte, unl. Cellulose (möglicherweise Verknüpfung durch Lignin) in kleinere, l. Bruchstücke zerschlagen werden. Auch beim Kochen des Holzes mit Calciumdisulfid oder NaOH, wodurch l. Cellulose erhalten wird, erfolgt ein starker Abbau der Cellulosemoleküle. (Ber. dtsh. chem. Ges. 69. 1099—1100. 6/5. 1936. Freiburg i. Br., Univ.) KERN.

**H. Staudinger, Über hochpolymere Verbindungen.** 140. Mitt. *Zur Entwicklung der makromolekularen Chemie. Zugleich Antwort auf die Entgegnung von K. H. Meyer und A. van der Wyk.* (139. vgl. vorst. Ref.) Ausführliche Darst. der Entw. der hochmolekularen Chemie, insbesondere der Anschauungen des Vf. u. von K. H. MEYER. Zugleich Erwiderung auf die Entgegnung von K. H. MEYER u. A. VAN DER WYK (vgl. achtvorst. Ref.). 1. Aufbau der kristallisierten Cellulose aus Hauptvalenzketten. Die Hauptvalenzkettentheorie der kristallisierten Cellulose stammt von SPONSLER u. DORE; sie wurde von K. H. MEYER übernommen unter Berücksichtigung einer von HAWORTH vorgenommenen Berichtigung der Kettenformel. 2. Beweis für den makromolekularen Aufbau der Hochmolekularen. Unters. des Vf. u. seiner Mitarbeiter über die Unterschiede zwischen Micell- u. Molekülkolloiden, ferner polymerhomologe u. polymeranaloge Reihen, Endgruppenbest. 3. Micellare oder makromolekulare Bau der Kolloidteilchen. MEYER hat die Anschauungen von R. O. HERZOG über einen micellaren Bau der Kolloidteilchen durch Annahme von besonderen Micellarkräften zwischen den Hauptvalenzketten u. die Beständigkeit solcher Micellen in Lsg. erweitert. Diese Anschauungen sind unrichtig u. haben Verwirrung in der organ. Kolloidchemie hervorgerufen. 4. Teilchengewicht oder Mol.-Gew. Es gibt makromolekulare u. micellare gebaute organ. Koll. Bei niedermolekularen Verbb. wird das Mol.-Gew. stets chem. definiert, während bei hochmolekularen Verbb. physikal. Teilchengrößen häufig als Mol.-Gew. bezeichnet werden. Hierüber kann aber nur eine besondere Unters. entscheiden. 5. Die Best. des Mol.-Gew. der Hochmolekularen. Die Angaben von MEYER über die Länge der Haupt-

valenzketten der Cellulose (30—50, später 60—100 Glucosereste) u. über ihre Teilchengröße (40—60 Ketten in einem Teilchen), die weitgehend in die Literatur eingedrungen sind, sind falsch. Die Größe der Makromoleküle der Cellulose u. ihrer Derivv. ist viscosimetr. u. osmot. durch Unters. polymerhomologer Reihen bestimmt. 6. Über die Viscosität der kolloiden Lsgg. Hochmolekularer. Die hohe Viscosität der Lsgg. Hochmolekularer beruht nicht auf einer Solvatation von Micellen (MEYER), sondern auf der Gestalt u. Länge von Fadenmolekülen (Sol-, Gellsg., Wirkungsbereich). Die Erklärung der auffallenden Zähigkeitseigg. der Lsgg. hochmolekularer Stoffe ist ein wesentliches Ergebnis ihrer Konstitutionsaufklärung. 7. „Präzisionsmessungen“ von K. H. MEYER. Die beiden Präzisionsviscositätsmeßreihen von MEYER u. VAN DER WYK (C. 1935. I. 1853; II. 3644) an n. KW-stoffen zeigen erhebliche Abweichungen, die bei dem KW-stoff  $C_{18}H_{38}$  7,7%<sub>0</sub> ausmachen. Die Messungen der zweiten Präzisionsmeßreihe stimmen mit den Messungen des Vf. u. in dem Gültigkeitsbereich auch mit dem Viscositätsgesetz überein. 8. Exaktheit u. Reproduzierbarkeit. Bei den Messungen des Vf. mit dem OSTWALDschen Viscosimeter werden alle systemat. Fehler berücksichtigt. 9. Gültigkeitsbereich des Viscositätsgesetzes. Die Gültigkeit des Viscositätsgesetzes ist nicht, wie MEYER behauptet, durch einige Messungen an Paraffinen ( $C_{18}$ — $C_{34}$ ) bewiesen worden, sondern durch Viscositätsunters. an zahlreichen nieder- u. hochmolekularen Verbb. Besonders die Unterss. an niedermolekularen Oligosacchariden, an hemi-, meso- u. eukolloiden Cellulosen u. ihren Derivv. zeigen den großen Gültigkeitsbereich des Viscositätsgesetzes. 10. Zusammenfassung. Histor. Überblick über die Ergebnisse der Konstitutionsaufklärung der Hochmolekularen. (Ber. dtsh. chem. Ges. 69. 1168—85. 6/5. 1936. Freiburg i. Br., Univ.) KERN.

**M. Taniguchi und I. Sakurada**, *Diffusiometrische Untersuchung hochmolekularer Verbindungen und verwandter Stoffe*. I.—III. I. *Diffusionsversuche mit Glucose- und Cellobioseacetat und mit Hydrochinon in organischen Flüssigkeiten*. II. *Berechnung der Molekülgröße von Glucose- und Cellobioseacetat und Hydrochinon*. III. *Diffusionsversuche mit Glucose- und Cellobioseacetat und Hydrochinon in Nitrocelluloselösung*. Vff. stellen anomale Diffusion (Verteilung in den Schichten u. Konz.-Abhängigkeit) auch bei einfachen niedermolekularen Verbb., wie Glucoseacetat, Cellobioseacetat, Hydrochinon, fest u. führen diese auf method. Fehler zurück. — Aus den erhaltenen Diffusionskoeff. werden die Molekülgrößen nach EINSTEIN u. SUTHERLAND berechnet; sie sind vom Diffusionsmittel fast unabhängig; die gel. Moleküle sind nur schwach solvatisiert. — Die Diffusionskoeff. von Glucose- u. Cellobioseacetat u. Hydrochinon in Nitrocelluloseacetatlsgg., in denen durch die hohe Viscosität der Lsg. Vers.-Fehler vermieden werden, sind dieselben wie in reinem Lösungsm. (Aceton). Die in reinem Lösungsm. gefundenen Diffusionsanomalien werden in Nitrocelluloselsgg. nicht gefunden, so daß diese Anomalien auf mechan. Vers.-Fehler zurückgeführt werden. Die Diffusionskoeff. in reinem Lösungsm. u. in Nitrocelluloselsgg. sind gleich; dies steht in Übereinstimmung mit der Auffassung, daß in den viscosen Nitrocelluloselsgg. eine sehr große Menge der Lösungsm.-Moleküle rein mechan. in den Hohlräumen der sperrig gebauten Koll.-Teilchen eingeschlossen oder immobilisiert ist u. kleine gel. Moleküle ebenso beweglich sind wie in reinem Lösungsm. (J. Soc. chem. Ind., Japan [Suppl.] 38. 241 B—48 B. 1935. Kyôto, Inst. Physik. u. Chem. Forschung. [Nach dtsh. Ausz. ref.]) KERN.

**Tadashi Nakashima und Narao Saito**, *Zur Kenntnis der Lösungs- und Quellungs-wärme von Cellulosederivaten*. I.—III. I. *Calorische Erscheinungen bei der Quellung und Auflösung von Cellulosederivaten*. II. *Calorische Bestimmung des Solvatationsgrades*. III. *Lösungswärme der Acetolysenprodukte der Cellulose*. Best. der Lsg.- bzw. Quellungs-wärme von Nitro- u. Acetylcellulose in Aceton, A., Methanol, Bzl. Die abgegebene Wärme ist von solchen Lösungsm., in denen die Prodd. klar l. sind, am größten. Vff. schließen hieraus, daß die Solvatationswärme die Hauptrolle spielt. Die Lsg.- bzw. Quellungs-wärme von Nitro- u. Acetylcellulose in Bzl. nimmt mit steigendem Zusatz von Aceton rasch, dann langsam zu, während die Löslichkeitskurve in Aceton-Bzl.-Gemischen S-förmige Gestalt besitzt. — Vff. bestimmen nach der Methode von LIEPATOFF u. PREOBRAGENSKAJA (C. 1935. I. 1510) die Auflsg.-Wärme von Acetylcellulose, die schon kleine Mengen des Lösungsm. enthält. Der Geh. an Lösungsm., bei dem die Auflsg.-Wärme prakt. 0 wird, wird extrapoliert u. hieraus ein Solvatationsgrad ermittelt; er ist bei Acetylcellulose 1—2 Mole Lösungsm./ $C_6$ -Einheit. — Die Lsg.-Wärme der Triacetylcellulose wird mit der von Cellulosedextrinacetaten u. von Cellobioseocta- u. Glucosepentacetat verglichen. Die Lsg.- oder Quellungs-wärme der Celluloseacetate ist positiv u. vom Lösungsm. abhängig; die Lsg.-Wärme des Glucosepenta- u. Cellobiose-

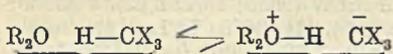
octacetat ist negativ. Vff. schließen aus ihren Verss., daß Triacetylcellulose u. Cellulose-dextrinacetat in den angewandten Konz. nicht niedermolekular gel. sind. (J. Soc. chem. Ind., Japan [Suppl.] 38. 232 B—37 B. 1935. Kyôto, Inst. Physik. u. Chem. Forschung. [Nach dtsh. Ausz. ref.] KERN.

**Charles A. Kraus**, *Die Ausbildung von Dipolen in einem unpolaren Lösungsmittel*. Nach einer kurzen Zusammenfassung der physikal. Grundlagen u. der Eig. von Dipolmoll. werden die Eig. von „Ionen-Dipolen“ (Ionenpaaren) besprochen, die durch Lösen von Elektrolyten, wie quaternären Ammoniumsalzen, in unpolaren Lösungsm., z. B. Bzl., infolge COULOMBScher Kräfte entstehen. Die Polarisationskurven folgender Verbb. in Bzl. bei 25° sind graph. wiedergegeben (Bu = Butyl): *Bu<sub>4</sub>N(OH)B(C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)<sub>3</sub>* (I), *Tetrabutylammoniumpikrat* (II), *Tributylammoniumpikrat* (III), *Tetrabutylammoniumacetat* (IV), *Bu<sub>4</sub>NClO<sub>4</sub>* (V) u. *Bu<sub>3</sub>HNJ* (VI). Drei Arten von Polarisationskurven sind unterscheidbar: 1. lineare Abnahme der Polarisation (I—IV), 2. nichtlineare, sehr schnelle Abnahme (V) u. 3. relative Unabhängigkeit (VI), jeweils bei zunehmender Konz. Die Änderung der Polarisationswerte wird auf Quadrupolbildg. sowie auf Ausbildg. komplexer Strukturen zurückgeführt; bei höheren Konz. wird auch Assoziation angenommen. Elektrolyte mit zwei umfangreichen symm. Ionen wie V assoziieren selbst bei niederen Konz. zu komplexeren Strukturen. Trotz der Unabhängigkeit der Polarisation von der Konz. bei VI zeigen Gefrierpunktsbestst. in Bzl. die Anwesenheit assoziierter Dipole. Durch Assoziation der Dipole an den Enden (→ →) bilden sich Moll. mit größeren Momenten; durch seitliche Anlagerung (↗) entstehen Moll. mit dem Moment 0. Nachstehend die Konstanten einiger Ionen-Dipole in Bzl. (P.;  $D = \mu \times 10^{18}$ ;  $a = \mu/4,77$ ): I (8270; 19,7; 4,13), *Tetraamylammoniumpikrat* (7090; 18,3; 3,82), II (6740; 17,8; 3,73), *Bu<sub>4</sub>N·SCN* (5050; 15,4; 3,23), V (4250; 14,1; 2,96), *Trisoamylammoniumpikrat* (3830; 13,3; 2,79), III (3670; 13,1; 2,74), *Bu<sub>4</sub>N·Br* (2900; 11,6; 2,43), IV (2960; 11,2; 2,35), VI (1440; 8,09; 1,69), *Bu<sub>3</sub>NHBr* (1280; 7,61; 1,59), *Bu<sub>3</sub>NHCl* (1140; 7,17; 1,50). Die als dritter Wert (a) angegebene Entfernung der Ladungszentren in den Dipolen stimmt gut mit angenommenen mol. Dimensionen überein. Von nachstehenden Ionen-Dipolen sind die Ergebnisse der Gefrierpunktsbestst. in benzol. Lsg. graph. wiedergegeben (zum Vergleich KNO<sub>3</sub> als Elektrolyt in W. sowie (C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)<sub>3</sub>CH in Bzl.): III, V, VI u. *Tetraisoamylammoniumthiocyanat*. Aus diesen Bestst. schließt Vf., daß die Ausbildg. von Ionen-Dipolen in erster Linie auf die Größe u. Struktur der Ionen zurückzuführen ist. — Ferner wurden die Gefrierkurven von den Dipolmoll. *p*-Dinitrobenzol (VII), *Trinitrotoluol* (VIII), *m*-Dinitrobenzol (IX), *p*-Nitrotoluol (X) u. *o*-Dinitrotoluol (XI) in benzol. Lsg. bestimmt. XI weicht am stärksten von der Normalkurve ( $dj/dm = 0$ ;  $j = 1 - \Delta T/\Delta T_0$ ) ab. Gleiche Beziehungen wurden bei Best. der isomeren Nitroaniline in Bzl. erhalten. Im Original die Werte der Momente dieser Verbb. sowie der Neigung  $dj/dm$  der *j*-Kurven. Die Abweichung von der Normalen nimmt proportional der Größe des elektr. Momentes zu, wobei jedoch das Moment für den Grad der Abweichung nicht allein maßgebend ist (näheres im Original), sondern letzterer auch durch die Geometrie des Mol. bedingt ist. — Im Falle nicht stattfindender Beeinflussung der Dipolmoll. von 2 Typen, wie *p*-Phenylendiamin ( $dj/dm = 0,408$ ;  $D = 1,50$ ) u. *p*-Dinitrobenzol (0,250; 0,32) in äquimol. Mischung sollte der  $dj/dm$ -Wert der Gefrierkurve 0,329 sein; gefunden wurde 0,732. Die Ergebnisse stimmen überein mit Leitfähigkeitsmessungen bei Elektrolyten, sowie mit Bestst. der spezif. Wärme von gewöhnlichen Dipolmoll. (Nucleus 13. 213 bis 221. Juni 1936.)

G. P. WOLF.

**D. P. Earp** und **S. Glasstone**, *Dielektrische Polarisation und Molekülverbindungs-bildung in Lösung*. Teil I u. II. Teil I. *Die Strukturen der Verbindungen von Äthern mit einigen Halogenmethanen und -äthanen*. Nach der alten Anschauung erfolgte die Bldg. von Molekülverb. durch physikal. Kräfte wie durch die VAN DER WAALSSchen bzw. durch Dipolassoziation. In den letzten Jahren bildete sich die Ansicht aus, daß — zumindest in einigen Fällen — die Komponenten einer Molekülverb. durch Nebenvalenzkräfte verbunden seien. HAMMICK u. SIXSMITH (C. 1936. I. 983) fanden neuerdings, daß in dem von ihnen untersuchten Falle (Nitroderiv. + KW-stoff) sicher eine wahre chem. Bindung vorliegt. — Wenn die Verb.-Bldg. auf einer Dipolassoziation beruht, muß die Polarisation eines Gemisches der Verbb. kleiner sein als die Summe der Einzelwerte, während sich durch eine Koordinationsverb. eine Exaltation der Polarisation feststellen lassen müßte. Auf der Basis dieser Überlegung versuchten Vf. durch Messungen der dielektr. Polarisation zwischen den beiden Möglichkeiten zu unterscheiden. Nach bereits vorliegenden Unterss. war eine Erhöhung zu erwarten. Unter-

sucht wurden solche Verbb., von denen Bldg. von Molekularverbb. zu erwarten war; so von folgenden Systemen: *Ä.* mit: *Chlf.* (I), *Bromoform* (II), *Jodoform* (III),  $\alpha, \alpha, \alpha$ -*Trichloräthan* (IV),  $CCl_4$  (V) u.  $CBr_4$  (VI), *Pentachloräthan* (VII) u. *Hexachloräthan* (VIII); ferner von *Isopropyläther* mit I, II, V u. VI, sowie von  $\beta, \beta'$ -*Dichlordiäthyläther* mit I. Tabelle der Meßreihen mit den Werten für  $f_A$ ,  $\epsilon$ ,  $d^{20}_4$ ,  $P_A$ ,  $P_B$  u. den Gleichgewichtskonstanten im Original. Wie üblich wurden aus den Messungen der DEE. u. D.D. die Totalpolarisationen der binären Gemische berechnet u. hieraus die molare Polarisation ( $P_2$ ) der einen Komponente bestimmt ( $P_1$  wurde als konstant angesehen). Die Gleichgewichtskonstanten der verschiedenen Gleichgewichte  $A + B \rightleftharpoons AB$  wurden nach einer entwickelten Methode berechnet. — In der Reihe „*Äther-Chlf.*“ nimmt die Tendenz zur Verb.-Bldg. in der Reihenfolge *Isopropyläther* > *Ä.* >  $\beta, \beta'$ -*Dichlordiäthyläther* ab; in der Reihe „*Ä.*-Trihalogenmethane“ ist die Neigung bei I > II > III. Bei Ausbldg. einer koordinierten Bindung ist die Annahme, daß das O-Atom die erforderlichen Elektronen liefert, naheliegend. Übereinstimmend hiermit ist — verglichen mit *Ä.* — die Neigung zur Bldg. von Molekülverbb. mit *Isopropyläther* größer, dagegen mit  $\beta, \beta'$ -*Dichloräthyläther* geringer (elektronenabstoßende u. -anziehende Gruppen). Die Ansicht, daß das Halogenatom in den Verbb. *Äther-CHX<sub>3</sub>* als Acceptor des Elektrons fungiert, wurde verlassen. Vff. begründen ihre Annahme, daß die Bindung in vorstehenden Komplexen durch den CH-Wasserstoff erfolgt. Übereinstimmend damit ist die Stabilität von Verbb. mit an das C-Atom gebundenen negativen Gruppen mit I > II > III. Hinsichtlich der Neigung zur Verb.-Bldg. mit *Ä.* verhält sich VII wie I, VIII wie V. — Frühere Schreibweise einer durch H vermittelten Bindung:  $R_2O \rightarrow H \cdot CX_3$ . Nach neueren Gesichtspunkten ist die Verb.-Bldg. in einer Resonanz zweier Formen gleicher



Energie nach nebenst. Formel zu erblicken. Der Unterschied beider Formen beruht nur auf der Beweglichkeit zweier Elektronenpaare. — Gefunden wurden beispielsweise folgende Dipolmomente (in  $\mu \cdot 10^{18}$  e. s. E.): Verb. *Ä.*-I (2,06), *Ä.*-II (1,84), *Isopropyläther*-I (2,27), *Isopropyläther*-II (1,98). Hieraus ergibt sich der Beitrag der neuen Bindung zu ca.  $0,5 \times 10^{-18}$  e. s. E. Dieses kleine Moment ist verständlich vom Standpunkt der Resonanznatur (s. o.); Bestätigung der Partialnatur der H-Bindung („incomplete“ or „partial“ nature) durch calorimet. Messungen. Die Erhöhung des Dipolmomentes in Verbb. der Zus.  $R_2O, CX_3$  beträgt gleichfalls nur ca.  $0,5 \times 10^{-18}$  e. s. E., z. B. das Moment der Verb. *Ä.*-V ist  $1,47 \times 10^{-18}$  e. s. E. Vff. führen auch diese Bindung — wie die H-Bindung — auf eine Kombination der beiden in Resonanz befindlichen Zustände zurück. Die Tendenz der Tetrahalogenmethane zur Verb.-Bldg. mit *Äther* ist geringer als die der entsprechenden Trihalogenderivv. VI geht leichter Verb. ein als V (im Gegensatz zu den Trihalogenderivv.). Diskussion der Formel  $R_2O \rightarrow X-CH_3$  mit bivalentem Halogen. Wegen seiner Instabilität konnte  $CJ_4$  nicht in die Unters. einbezogen werden. VIII verhält sich wie V (gleichgroße Gleichgewichtskonstanten der Verbb. mit *Ä.*). — Strenge Additivität der dielektr. Polarisationen — auch für die Best. der Dipolmomente durch Messungen in Lsg. — ist die den Betrachtungen der Vff. zugrunde gelegte Annahme. Messungen an Mischungen von *Äthylendibromid* u. I (mit nahezu gleichen DEE. (4,827 bzw. 4,816) ergaben Konstanz der Polarisation des *Äthylendibromids* u. einen gleichgroßen Wert wie in Heptan. — *Isopropyläther*, zweimal über Na getrocknet u. dest., Kp. 61,1° —  $\beta, \beta'$ -*Dichlordiäthyläther*, über Na getrocknet u. zweimal dest., Kp. 177—178° — *Äthylendibromid*, über  $P_2O_5$  getrocknet u. fraktioniert, Kp. 131,6°. — IV nach REGNAULT (Liebigs Ann. Chem. 1840. 33. 370), Kp. nach sorgfältiger Fraktionierung 74,5—75°. — VII wurde über  $P_2O_5$  getrocknet u. die konstant bei 161—162° sd. Fraktion benutzt. — VIII wurde aus *Ä.*-*Ä.* umkrystallisiert. Beschreibung der Meßanordnung u. Schaltskizze der benutzten Apparatur im Original.

Teil II. Die Strukturen von *Aceton*, *Chinolin* und *Dioxan* mit einigen *Halogenmethanen*. Wie *Ä.* gibt *Aceton* feste Verbb. mit I u. V. *Chinolin* gibt mit III eine Verb.  $3C_2H_7N, CHJ_3$  (VIII); bei Annahme einer koordinativen Bindung zwischen den 3 N-Atomen u. J sollte sich dieser Verb.-Typ von den Verbb. der *Äther* mit Trihalogenmethanen unterscheiden. Vff. untersuchten ferner zwecks Best. des Dipolmomentes Gemische von *Aceton* mit II, von *Chinolin* mit I, II u. V, sowie von *Dioxan* (als dipolloser Fl.) mit I u. V. Weiter wurden Gemische von *Aceton*, *Chinolin* u. *Dioxan* mit *Cyclohexan* untersucht. Sowohl *Aceton* wie *Chinolin* verhalten sich wie *Ä.*: die Stabilität der Verbb. mit I, II u. V nimmt ab in der Reihenfolge I > II >> V. Die Elektronenabgabe erfolgt vermutlich im *Aceton* durch das O-, im *Chinolin* durch das N-Atom,

während bei den Verb. CHX<sub>3</sub> (wie mit den Äthern) die Bindung durch den H erfolgt. Vff. betrachten VIII als eine „Gitterverb.“ (*lattice compound*), zu deren Bldg. irgendeine Bewegung von Elektronen nicht erforderlich ist. Die Aceton- u. Chinolinverb. mit I, II u. V werden analog der Formulierung im Teil I als Kombination zweier Resonanzstadien betrachtet. Das Moment der Bindungen O → H (Aceton) u. N → H (Chinolin) beträgt je ca. 0,5. — Die Polarisierungen von I u. V bei unendlicher Verdünnung in Dioxan sind 57,0 bzw. 29,9; die Werte in Cyclohexan sind 53,0 bzw. 28,5. Vff. schließen auf Ausbldg. einer neuen Bindung in Verb. des Typs C<sub>4</sub>H<sub>8</sub>O<sub>2</sub>, CHX<sub>3</sub> u. C<sub>4</sub>H<sub>8</sub>O<sub>2</sub>, CX<sub>4</sub>. Sie verweisen nachdrücklich auf die Unzulässigkeit, aus der Formel einer festen Verb. auf die Struktur oder Anwesenheit der Verb. in Lsg. zu schließen. — Aceton war mehrere Tage mit Permanganat erhitzt, nach der Dest. über wasserfreiem K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> getrocknet u. fraktioniert; Kp. 56,5°. — Chinolin wurde über KOH mehrere Tage getrocknet u. bis zur Farblosigkeit dest.; Kp. 238°. — 1,4-Dioxan stand mehrere Tage über Na-Draht; Kp. nach sorgfältiger Fraktionierung 101,2—101,4°. (J. chem. Soc. London 1935. 1709—23. Dez. Sheffield, Univ.) G. P. WOLF.

C. P. Smyth und W. S. Walls, *Dielektrische Untersuchungen von Nitromethan und Chlorpikrin*. Zur Feststellung des Einflusses des Lösungsm. auf das Dipolmoment wurden die DEE. u. D.D. verd. Lsgg. von Nitromethan (I) in Heptan u. von Chlorpikrin (II) in Heptan u. Bzl. bestimmt. Bzgl. der Messungen der gasförmigen Verb. vgl. SMYTH u. McALPINE (C. 1934. II. 2505). Die DEE. von reinem fl. u. festem I ergaben keinen Hinweis auf eine Rotation in festem Zustand.

#### Refraktionen, Orientierungspolarisationen und Dipolmomente.

Verb. . . . .	CH <sub>3</sub> NO <sub>2</sub>	CCl <sub>3</sub> NO <sub>2</sub>	CCl <sub>3</sub> NO <sub>2</sub>
Lösungsm. . . . .	C <sub>6</sub> H <sub>6</sub>	C <sub>6</sub> H <sub>6</sub>	C <sub>6</sub> H <sub>6</sub>
MR <sub>D</sub> . . . . .	12,49	27,29	27,29
μ (× 10 <sup>18</sup> )	25° . . . . .	3,17	1,80
	50° . . . . .	3,18	1,78

Die gefundenen Werte der Momente sind niedriger als die der gasförmigen Verb. Im Original sind die nach der empir. Gleichung  $\mu_{\text{Lsg.}}/\mu_{\text{Gas}} = 1 - 0,038(\epsilon_1 - 1)^2$  (MÜLLER 1933) berechneten Momente der gasförmigen Moll. wiedergegeben. Gute Übereinstimmung besteht nur bei den berechneten u. beobachteten Dipolmomenten bei II. — I war über P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> getrocknet; Kp.<sub>762</sub> 101,5°, n<sub>D</sub><sup>25</sup> = 1,379 70; d<sub>4</sub><sup>25</sup> = 1,1314. — II war über CaCl<sub>2</sub> getrocknet, fraktioniert dest., zuletzt im Vakuum; n<sub>D</sub><sup>25</sup> = 1,459 56, d<sub>4</sub><sup>25</sup> = 1,6483. (J. chem. Physics 3. 557—59. 1935. Princeton Univ., FRICK Chemical Lab.) G. P. WOLF.

R. M. Davies, *Über die Bestimmung der Dielektrizitätskonstanten organischer Flüssigkeiten bei Radiofrequenzen*. Teil II. Chlorbenzol und Äthylendichlorid. (I. vgl. C. 1936. I. 3127.) Mittels der l. c. beschriebenen Methode u. Apparatur (bzgl. zweier neuer Kondensatoren vgl. Zeichnung im Original) wurden die DEE. von Monochlorbenzol (I) u. Äthylendichlorid (II) bestimmt. Als Standardfl. diente CCl<sub>4</sub>, dessen DE. bei 20° 2,236<sub>8</sub> u. bei 25° 2,226, beträgt. Die Reinigung von I u. II ist ausführlich beschrieben. Die Messungen erfolgten bei 19,88 (19,70) ± 0,03° bzw. 24,65 (24,41) ± 0,03°. Zur Calibrierung unter Verwendung von CCl<sub>4</sub> dienten die Wellenlängen 860—770 m, während sie für I 900—770 u. für II 900—880 m betragen. — Die Mittelwerte der DEE. von I bei 20,0° sind 5,713<sub>8</sub>, bei 25,0° 5,626<sub>3</sub>, von II bei 20,0° 10,64<sub>7</sub>, bei 25° 1635<sub>8</sub>. Die gefundenen Werte werden diskutiert u. mit den Ergebnissen anderer Autoren verglichen (Tabellen). (Philos. Mag. J. Sci. [7] 21. 1008—29. Mai 1936. Aberystwyth, Univ., College of Wales.) G. P. WOLF.

Wilhelm Klemm und Anna Neuber, *Magnetochemische Untersuchungen*. XXII. Das magnetische Verhalten der Chromphenylverbindungen. (XXI. vgl. C. 1936. II. 944.) Es wurden die von HEIN (Ber. dtsh. chem. Ges. 52 [1919]. 195) zuerst dargestellten u. in ihrem Aufbau noch wenig bekannten Chromphenylverb. magnet. bei 90, 195 u. 293° K untersucht. Es gelangten dabei nur die Verb. zur Unters., die sich im analysenreinen Zustand herstellen lassen, u. zwar von der Pentareihe: (C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)<sub>5</sub>Cr·OH·4 H<sub>2</sub>O; (C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)<sub>5</sub>Cr·OH·2 H<sub>2</sub>O; (C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)<sub>5</sub>Cr·OH u. (C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)<sub>5</sub>Cr·O<sub>2</sub>C·C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>·NH<sub>2</sub>·C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>·COOH·NH<sub>2</sub>, von der Tetrareihe: (C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)<sub>4</sub>CrJ u. (C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)<sub>4</sub>CrJ· $\frac{1}{2}$  CHCl<sub>3</sub>, u. von der Trireihe: (C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)<sub>3</sub>Cr [Cr(SCN)<sub>3</sub>]<sub>3</sub>·I H<sub>2</sub>O; (C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)<sub>3</sub>Cr [Cr(SCN)<sub>3</sub>]<sub>2</sub>·2 H<sub>2</sub>O u. (C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)<sub>3</sub>CrJ·C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>. Die Auswertung der Suszeptibilitäten unter der Annahme der Gültigkeit des CURIE-

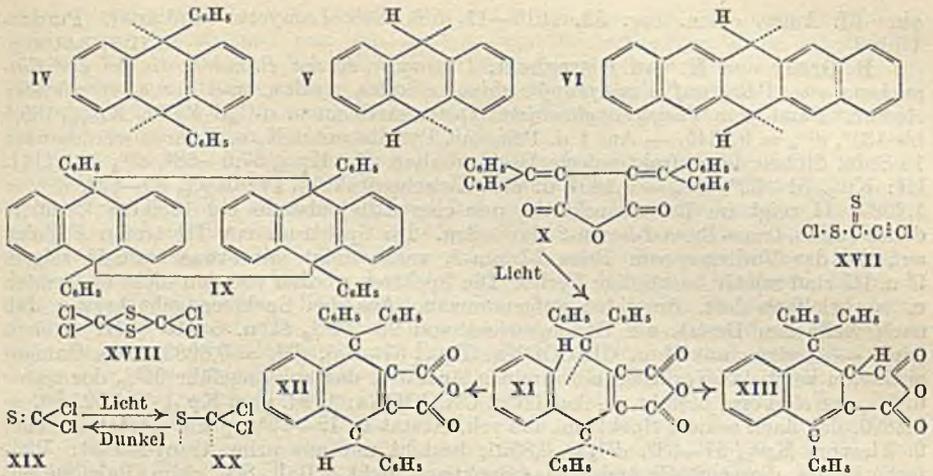
schen Gesetzes:  $\gamma \cdot T = C$  ergab prakt. in allen Reihen u. bei allen Temp. ein magnet. Moment von 1,73 BOHRschen Magnetonen. Der maximal gemessene Wert betrug 2,25 BOHR-Magnetonen. Vff. schließen daraus, daß in allen Chromphenylverb. Cr als 5-wertiges Ion anwesend ist. Das Ergebnis ist mit den chem. Resultaten verträglich. Es werden 2 Vorschläge für die Konst. der Chromphenylverb. gemacht, die sich nur dadurch unterscheiden, daß im Vorschlag I nur Phenylgruppen vorhanden sind, aber im Vorschlag II auch eine Diphenylgruppe angenommen wird. Dem Vorschlag II wird die größere Wahrscheinlichkeit gegeben. (Z. anorg. allg. Chem. 227. 261—71. 28/5. 1936. Danzig-Langfuhr, Techn. Hochsch., Inst. f. anorgan. Chem.) FAHLENBRACH.

**Franz Hein**, *Bemerkung zu der vorstehenden Abhandlung von W. Klemm und A. Neuber*. Allgemeine befürwortende Bemerkungen zur vorst. referierten Unters. von KLEMM u. NEUBER u. Kritik der Konst.-Formeln für die Chromphenylverb. (Z. anorg. allg. Chem. 227. 272. 28/5. 1936. Leipzig, Univ., Chem. Inst.) FAHLENBRACH.

**Akshayananda Bose**, *Magnetische Suszeptibilitäten organischer Substanzen in verschiedenen physikalischen Zuständen*. Es wird die diamagnet. Suszeptibilität von *o*-Nitrophenol, *o*-Nitroanilin, Nitro-, *m*-Dinitro-, *m*-Chlornitro-, *p*-Dichlor-, *p*-Dibrombenzol, *p*-Nitrotoluol, Diphenyl, Diphenylmethan, Diphenylamin, Benzophenon, Dibenzyl, Benzil, Azobenzol, *m*-Azotoluol, Salol, Triphenylmethan, Naphthalin,  $\alpha$ -Naphthol,  $\alpha$ -Naphthylamin,  $\alpha$ -Nitronaphthalin, Acenaphthen, Fluorenon u. Phenanthren in der Schmelze mit der GOUY-Methode u. in Lsgg. mit der QUINCKESchen Steighöhe gemessen. Die gemessenen Werte werden mit den Angaben über die Suszeptibilitäten der gleichen Substanzen als Krystallpulver u. als Einkristalle verglichen. Es zeigte sich in allen Fällen eine Unabhängigkeit der diamagnet. Suszeptibilität von der Art des physikal. Zustandes, ob Einkristall, Polykrystall, Fl. oder in Lsg. Die Vers.-Genauigkeit beträgt einige  $\frac{1}{10}$ . (Philos. Mag. J. Sci. [7] 21. 1119—25. Juni 1936. Calcutta, Indian Association for the Cultivation of Science.) FAHLENBRACH.

**Georges Goldfinger**, *Studium der photochemischen Zersetzung des Azomethans*. Vf. untersucht die photochem. Zers. von Azomethan (I) bei 0,04—297 mm Hg-Drucken u. Belichtung mit einer Quecksilberdampfampe. Die relative Zers.-Geschwindigkeit ist am größten bei niedrigen Anfangsdrucken u. vermindert sich bei Drucksteigerung. Eine definierte Rk.-Ordnung festzustellen, ist nicht möglich. Die Rk.-Analyse fordert ein Studium des Einflusses der Rk.-Prodd. u. der Fremdgase. Die photochem. Zers. von I in Ggw. wechselnder Mengen von N<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub> u. Ar ergibt, daß 1. bei kleinen Drucken das Argon die Rk. beschleunigt; 2. bei größeren Drucken alle drei Gase die Rk. verlangsamen u. 3. die Verlangsamung in der Reihe CH<sub>4</sub>, N<sub>2</sub>, Ar abnimmt. (C. R. hebdom. Séances Acad. Sci. 202. 1502—04. 4/5. 1936.) EUGEN MÜLLER.

**Alexander Schönberg**, *Die photochemische Bildung organischer Diradikale*. III. *Untersuchungen über Anthracen, die Fulgide, Thiophosgen und deren Derivate*. (II. vgl. C. 1935. II. 2043.) Wiederholt ist die Annahme gemacht worden, daß Anthracen u. seine Deriv. als Diradikale auftreten können, doch handelte es sich immer darum, daß Diradikale im Thermogleichgewicht mit den n. Molekülen existieren. Diese Annahme steht jedoch im Widerspruch mit der Tatsache, daß Anthracen (I), 9,10-Diphenylanthracen (II) u. 2,3,6,7-Dibenzanthracen (III) im Dunkeln kein Peroxyd bilden, sowie mit den Ergebnissen der magnet. Messungen an III. Dagegen nimmt Vf. an, daß in belichteten Lsgg. dieser Verb. ein Photogleichgewicht zwischen den n. u. den Diradikalformen besteht. Hierdurch wird erklärt, warum bestrahlte Lsgg. von I, II u. III mit O<sub>2</sub> reagieren; der O<sub>2</sub> reagiert mit den Photodiradikalen V, IV u. VI. Auch die Photopolymerisation von I zu Dianthracen wird durch die Annahme der intermediären Bldg. von V erklärt. Gegen diese Annahme spricht nicht, daß bisher eine Photodimerisation von II zu IX nicht beobachtet wurde. IX ist wahrscheinlich derart thermolabil, daß es bei Zimmertemp. entweder überhaupt nicht oder nur für kurze Zeit existenzfähig ist. — Auch die Fulgide besitzen einige Eig., die nur schwer zu verstehen sind, aber durch die Diradikaltheorie leicht erklärt werden können. Wie STOBBE (HOUBEN, Methoden der organ. Chemie, Bd. II, 1033) fand, wird Tetraphenylfulgid (X) durch Licht in die beiden Isomeren XII u. XIII umgewandelt. Diese Rk. wird verständlich, wenn die intermediäre Bldg. von XI angenommen wird. — Die photochem. Umwandlung von Maleinsäure u. Fumarsäure ineinander ist durch die Annahme erklärt worden, daß beide Säuren den gleichen angeregten Elektronenzustand mit nur einer einfachen C—C-Bindung besitzen. Vom Standpunkt der Diradikaltheorie besteht eine große Ähnlichkeit zwischen Maleinsäure u. Fumarsäure einerseits u. Rubren (XIV), Chromanorufen (XV), Tetraphenyl-*p*-chinodimethan (XVI) u. II andererseits, da auch



die letzteren Verb. durch Licht in Diradikale umgewandelt werden können. Ist diese Analogie quantitativ, so muß z. B. die Gleichung  $II + h\nu = IV$  gelten. Die Bldg. von IV kann aber auch komplizierter sein, z. B.  $II + h\nu = \text{angeregtes Diphenylantracen}$ , das von IV verschieden ist u. in dieses durch Sekundärk. im Dunkeln übergeht, möglicherweise durch Zusammenstoß mit einem oder mehreren Molekülen II oder mit Lösungsm.-Molekülen. Die Schwierigkeit bzw. Unmöglichkeit, die Ggw. von Diradikalen in derartigen Photogleichgewichten durch magnetochem. Messungen zu bestätigen, ist wahrscheinlich darauf zurückzuführen, daß die vorhandene Menge an Diradikalform für derartige Messungen zu klein ist. — Die photochem. Bldg. von Diradikalen ist nicht auf die Bldg. zweier 3-wertiger C-Atome im Molekül beschränkt. Wie früher vom Vf. gezeigt wurde, liefert die Photodimerisation von *Thiophosgen* nicht die Verb. XVII, sondern das Photodimere besitzt die Struktur XVIII, woraus gefolgert werden kann, daß in bestrahlten Lsgg. von Thiophosgen ein photochem. Gleichgewicht  $XIX \rightleftharpoons XX$  besteht. Da Thiophosgen rot u. XVIII farblos ist, müßte sich die Quantenausbeute leicht auf colorimetr. Wege bestimmen lassen. Auf dem gleichen Wege ließe sich auch die Photozers. von  $\alpha, \beta$ -Di-[phenylol]- $\alpha, \beta$ -di-[diphenyl]-*äthan* untersuchen, da diese Verb. farblos ist, während das Zers.-Prod., *Dibiphenyl-äthyl*en, rot ist. (Trans. Faraday Soc. 32. 514—21. Febr. 1936. Edinburgh, Univ.) CORTE.

**Cécile Stora, Der Becquerel-Effekt und die photochemische Empfindlichkeit einiger fluoreszierender Farbstoffe.** (Vgl. C. 1936. II. 928.) Nach einer hochempfindlichen elektrometr. Methode, die es gestattet, mit sehr kleinen Substanzmengen zu arbeiten, wird der BECQUEREL-Effekt von *Phenosafranin*, *Methylblau*, *Nilblau*, *Erythrosin* u. *Eosin* in wasserfreiem u. wss. *Glycerin* untersucht. Mit steigendem Glyceringeh. wird der Effekt in negativer Richtung verschoben. Der Einfluß des Glycerins ist nicht immer ganz regelmäßig, da seine hohe Viscosität hohe Absolutwerte des Effektes verhindert. Im Gegensatz zum W., das bei photochem. Rkk. sowohl Oxydation wie Red. erlaubt, können in *Glycerin* nur Red.-Vorgänge erfolgen. — Durch kurzwelliges ultraviolette Licht können die verwendeten Farbstoffe in wss. Lsgg. an den Elektroden oxydiert werden; durch *Glycerin* wird diese Oxydation verhindert. — Die gleichen Verss. mit *Glykol* ergaben gleiche Ergebnisse, nur zeigten sich Störungen durch Löslichkeit der Farbstoffe. (C. R. hebd. Séances Acad. Sci. 202. 408—10. 5/2. 1936.) BÜCHN.

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

**C. E. Sparks und R. E. Nelson, 1-Chlor-2-methylpropanol-(2) aus 1,2-Dichlor-2-methylpropan.** Nach POGORSHELSKI (C. 1905. I. 667) entsteht 2-Methylpropan-diol-(1,2), wenn man 1,2-Dichlor-2-methylpropan mit h. K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>-Lsg. behandelt. Vff. haben 1,2-Dichlor-2-methylpropan unter neutralen, schwach bas. oder schwach sauren Bedingungen hydrolysiert, u. zwar durch Kochen mit W. allein oder unter Zusatz wechselnder Mengen von CaCO<sub>3</sub>, Ca(OH)<sub>2</sub>, NaHCO<sub>3</sub> oder NaOH. Aus der fl. Phase wurde als Hauptprod. immer 1-Chlor-2-methylpropanol-(2) isoliert. Die Ausbeuten nahmen im allgemeinen bei Zusatz von bas. Agenzien zum Hydrolysegemisch

ab. (J. Amer. chem. Soc. 58. 1010—11. 5/6. 1936. Lafayette [Indiana], Purdue Univ.)

LINDENBAUM.

**B. Gredy und H. van Risseghem**, *Untersuchung der Bromide, die bei der Einwirkung von PBr<sub>3</sub> auf Vinylpropylcarbinol erhalten werden, und der entsprechenden Acetate*. Darst. von Vinylpropylcarbinol (I) aus Acrolein u. n-C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>MgBr, Kp.<sub>760</sub> 133,5 bis 134°,  $d_{20}^{20}$  = 0,8345. — Aus I u. PBr<sub>3</sub> mit Pyridin unter N<sub>2</sub> u. Rühren werden nach 15 Stdn. Stehen durch fraktionierte Dest. erhalten II: Kp.<sub>25</sub> 57,5—58°,  $d_{20}^{20}$  = 1,2111, III: Kp.<sub>36</sub> 51—52°,  $d_{20}^{20}$  = 1,1957 u. eine Zwischenfraktion IV: Kp.<sub>36</sub> 52—62°,  $d_{20}^{20}$  = 1,2030. II zeigt im Ramanspektrum nur eine Äthylenbande bei 1665 cm<sup>-1</sup>, dürfte daher reines trans-Brom-1-hexen-2 darstellen. Im Spektrum von III treten 2 Linien auf, die das Vorliegen von Brom-3-hexen-1, verunreinigt mit etwas trans-II zeigen. II u. III sind relativ beständige Verbb. Die Spektren werden von den nicht erwärmten u. von vielfach dest. Bromiden aufgenommen. Aus den Spektren geht hervor, daß nach vielfachen Destst. ein Gleichgewicht von 90—95% II u. 5—10% III erreicht wird. — *Acetate*: aus II u. CH<sub>3</sub>COONa: Kp.<sub>10</sub> 67—68°,  $d_{20}^{20}$  = 0,8980. Das Ramanspektrum zeigt das Vorliegen eines reinen Acetates, das aus ungefähr 95% der trans- u. 5% der cis-Form besteht. — Aus III u. CH<sub>3</sub>COONa: 1. Fl. vom Kp.<sub>10</sub> 49—50°,  $d_{20}^{20}$  = 0,8893, das nach seinem Spektrum aus sek. Acetat u. 15—20% prim. Acetat besteht; 2. Fl. vom Kp.<sub>14</sub> 67—68°,  $d_{20}^{20}$  = 0,8991, besteht nur aus prim. trans-Acetat. Vielfache Destst. dieser Stoffe ändern das Spektrum nicht. (Bull. Soc. chim. Belgique 45. 177—85. April 1936.)

EUGEN MÜLLER.

**Adam Sporzynski**, *Beitrag zur Kenntnis der Mercaptole. Äthylmercaptol* wurde dargestellt durch Einleiten von HCl in 30 g C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>SH + 15 ccm Aceton unter Kühlung. Kp.<sub>11</sub> 69—70°; D.<sub>4</sub><sup>16</sup> 0,9496; n<sub>D</sub><sup>16</sup> = 1,49062, Mol.-Refr.<sub>α</sub> 50,06; n<sub>D</sub><sup>16</sup> = 1,49392, Mol.-Refr.<sub>D</sub> 50,35; n<sub>D</sub><sup>16</sup> = 1,50256, Mol.-Refr.<sub>β</sub> 51,09; n<sub>D</sub><sup>16</sup> = 1,50973, Mol.-Refr.<sub>γ</sub> 51,71. Zers. beginnt bei 125°; bis 150° wurde bei Rückflußkühlung kein Kondensat erhalten. Die Dest. des Rk.-Prod. begann bei 140° u. war bei 200° beendet; erhalten 18,5 g Destillat aus 21 g. Fraktionierung ergab 3 g Kp. 34—37°, 12 g 100—103°. Die niedere Fraktion war C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>SH, die höhere dürfte Äthylisopropenylsulfid sein. — *n-Butylmercaptol*, analog dargestellt, hat den Kp.<sub>5,5</sub> 112—112,5° (korr.). D.<sub>21,2</sub><sup>4</sup> 0,9165; n<sub>D</sub><sup>21,2</sup> = 1,48335, Mol.-Refr.<sub>α</sub> 68,69; n<sub>D</sub><sup>21,2</sup> = 1,48645, Mol.-Refr.<sub>D</sub> 69,07; n<sub>D</sub><sup>21,2</sup> = 1,49422, Mol.-Refr.<sub>β</sub> 70,71. — *Dimethyldibutylsulfon*, (CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>C(SO<sub>2</sub>C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>)<sub>2</sub>, erhalten durch Oxydation von 12 g des Mercaptols mit einer konz. schwachsauren wss. Lsg. von 20 g KMnO<sub>4</sub>. Silberweiße Plättchen aus PAe. u. A., F. 67,8—68° (korr.), unl. in W. Zers. des n-Butylmercaptols (Beginn bei 170°) ergab (aus 69 g) 23 g Kp. 100—125° u. 32 g Kp. 157—161°. Die niedere Fraktion (Kp. bei Redest. 97—100°) war *Butylmercaptan*, die höhere war mit *Butylisopropenylsulfid*, C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>S, ident.: D.<sub>15,4</sub><sup>4</sup> 0,8822; n<sub>D</sub><sup>15,4</sup> = 1,47194, Mol.-Refr.<sub>α</sub> 41,31; n<sub>D</sub><sup>15,4</sup> = 1,47525, Mol.-Refr.<sub>D</sub> 41,56; n<sub>D</sub><sup>15,4</sup> = 1,48402, Mol.-Refr.<sub>β</sub> 42,22; n<sub>D</sub><sup>15,4</sup> = 1,49153, Mol.-Refr.<sub>γ</sub> 42,77. Mit alkoh. HgCl<sub>2</sub> erhält man ein *Additionsprod.*, weiße Plättchen, F. 172° (Zers.). Wird die Zers. des Butylmercaptols (50 g) in Ggw. von ZnCl<sub>2</sub> (0,5 g) durchgeführt (die Zers. beginnt bei 145° die Temp. sinkt aber bald auf 123°), so geht sie weiter, vermutlich unter Zers. des Isopropenylbutylsulfids zu C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>SH u. dem ungesätt. KW-stoff. (Arch. Chemji Farmacji 3. 59—66. 1936. Warschau, Techn. Hochschule.)

SCHÖNFELD.

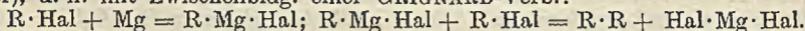
**Arne Fredga**, *Eine Methode zur Darstellung von Carbonsäuren organischer Selenide*. Eine Lsg. des Na-Salzes der leicht zugänglichen *Mercuribis-[selenoglykolsäure]* (I; vgl. C. 1935. I. 692 unten) setzt sich mit einer äquivalenten Menge Na<sub>2</sub>S anscheinend quantitativ u. u. man erhält eine Lsg. des sekundären Na-Salzes der *Selenoglykolsäure*: Hg(Se·CH<sub>2</sub>·CO<sub>2</sub>Na)<sub>2</sub> + Na<sub>2</sub>S = 2 NaSe·CH<sub>2</sub>·CO<sub>2</sub>Na + HgS. Analog verhält sich das Salz der *Mercuribis-[β-(selenmercapto)-propionsäure]* (II). Die so erhaltenen Lsgg. setzen sich mit organ. Halogenverbb. unter Austausch des am Se haftenden Na gegen den organ. Rest um. Benzylchlorid u. Chloressigsäure reagieren glatt, Methylenjodid u. Trimethylenbromid weniger gut; bei diesen treten beide Halogenatome in Rk., aber es bilden sich schwer entfernbare Nebenprodd. Eine Sonderstellung nehmen Halogenverbb. mit 2 Halogenatomen an benachbarten C-Atomen ein, z. B. Äthylenbromid. Dieses lieferte mit Selenoglykolsäure als Hauptprod. Diselenodiglykolsäure, während die gewünschte *Äthylenbis-[selenoglykolsäure]* nur in sehr geringer Menge isoliert werden konnte. Bei der Rk. entwickelt sich reichlich Gas, wahrscheinlich Äthylen. Es ist bemerkenswert, daß Thioglykolsäure mit Äthylenbromid n. reagiert. — Verss., das Verf. auf aliph. Selenmercaptoverbb. ohne CO<sub>2</sub>H auszudehnen, waren erfolglos. CH<sub>3</sub>·Se·Se·CH<sub>3</sub> setzt sich zwar mit Hg zu Hg(Se·CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub> um, aber dieses

reagiert nicht mit Na<sub>2</sub>S. — Die Säuren CO<sub>2</sub>H·CH<sub>2</sub>·Se·[CH<sub>2</sub>]<sub>n</sub>·Se·CH<sub>2</sub>·CO<sub>2</sub>H sind farblos, zum Unterschied von den stark gelben Diselencarbonensäuren mit direkter Bindung der Se-Atome. Die gelbe Farbe ist somit durch die Diselenidbindung bedingt. Die neutralisierten Lsgg. der Säuren geben mit AgNO<sub>3</sub> weiße, krystalline, bei Raumtemp. beständige u. wenig lichtempfindliche Ndd., mit CuSO<sub>4</sub> wl., gut krystallisierende, wahrscheinlich innerkomplexe Cu-Salze.

Versuche. Gewogene Menge Diselencarbonensäure in W. lösen, mit Hg schütteln, nach beendeter Rk. (farblose Lsg.) NaOH in geringem Überschuß u. berechnete Menge Na<sub>2</sub>S zugeben, Flasche fast ganz mit W. auffüllen u. einige Stdn. schütteln. Ohne Filtrieren rasch in größeres Glas umgießen, die in CH<sub>3</sub>OH oder A. gel. Halogenverb. zugeben, 1—2 Stdn. schütteln, nach längerem Stehen filtrieren (evtl. unter Zusatz von Kohle), A. unter schwachem Erwärmen abblasen, Säure in geeigneter Weise isolieren. Etwa gebildete Diselenidsäure (gelbe Färbung) wird durch Schütteln mit Hg entfernt. Ist die Ausgangssäure in W. unl., so wird die Mercaptidsäure am besten isoliert; man kann die Rk. dann in einem organ. Lösungsm. ausführen. — *Benzylselenoglykolsäure*, C<sub>9</sub>H<sub>10</sub>O<sub>2</sub>Se = C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>·CH<sub>2</sub>·Se·CH<sub>2</sub>·CO<sub>2</sub>H. Aus I u. Benzylchlorid; nach Abblasen des A. mit H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> gefällt. Aus CCl<sub>4</sub>, dann Bzn. kompakte, federige Kryställchen, F. 71—72°, swl. in W., sonst meist l. *Cu-Salz* hellgelbgrün, Nadeln. — *Methylenbis-[selenoglykolsäure]*, C<sub>5</sub>H<sub>8</sub>O<sub>4</sub>Se<sub>2</sub> = CH<sub>2</sub>(Se·CH<sub>2</sub>·CO<sub>2</sub>H)<sub>2</sub>. Aus I u. CH<sub>2</sub>J<sub>2</sub> (4 Tage bei öfterem Schütteln); nach Ansäuern ausgeäthert, Rohprod. in Ä. mit Hg geschüttelt, schließlich abgepreßt. Aus Essigester-Bzl., dann W. sehr dünne Schuppen, F. 122,5—123°, ll. in W. u. Alkoholen, swl. in Bzl., Chlf. *Cu-Salz*, lange, gelbgrüne Nadeln. — *Äthylenbis-[selenoglykolsäure]*, C<sub>6</sub>H<sub>10</sub>O<sub>4</sub>Se<sub>2</sub> = (—CH<sub>2</sub>·Se·CH<sub>2</sub>·CO<sub>2</sub>H)<sub>2</sub>. 9,4 g Äthylenbromid in 300 cem 65%/ig. A. gel., in N<sub>2</sub> wie üblich bereitete alkal. Lsg. von 0,1 g-Mol. Selenoglykolsäure in 1 Stde. eingerührt, reichlich gebildete Diselenoglykolsäure entfernt usw. Aus W. Nadeln oder Tafeln, F. 153—154°. Ausbeute nur 20%. *Cu-Salz*, lange, bleichgrüne Nadeln. — *Trimethylenbis-[selenoglykolsäure]*, C<sub>7</sub>H<sub>12</sub>O<sub>4</sub>Se<sub>2</sub> = CH<sub>2</sub>(CH<sub>2</sub>·Se·CH<sub>2</sub>·CO<sub>2</sub>H)<sub>2</sub>. Aus I u. Trimethylenbromid; nach Ansäuern ausgeäthert, Rohprod. mit sd. Bzl. extrahiert. Aus Bzl. u. Essigester-PAc. Nadeln oder Schuppen, F. 77—78°, zl. in W. *Cu-Salz*, smaragdgrüne Nadelchen. — *β-[Benzylselen]-propionsäure (Benzylselenohydracrylsäure)*, C<sub>10</sub>H<sub>12</sub>O<sub>2</sub>Se = C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>·CH<sub>2</sub>·Se·CH<sub>2</sub>·CH<sub>2</sub>·CO<sub>2</sub>H. Aus II u. Benzylchlorid. Aus CCl<sub>4</sub>-PAe. lange Nadeln oder Schuppen, F. 75—76°, swl. in W. *Cu-Salz* tief blaugrün, aus W. Nadelbüschel. — *β-[Carboxymethylselen]-propionsäure (Selenoglykolyhydracrylsäure)*, C<sub>5</sub>H<sub>8</sub>O<sub>4</sub>Se = CO<sub>2</sub>H·CH<sub>2</sub>·Se·CH<sub>2</sub>·CH<sub>2</sub>·CO<sub>2</sub>H. Aus II u. Chloressigsäure (mit Soda neutralisiert); nach Ansäuern mit kleinen Ä.-Mengen oft extrahiert. Aus Chlf. Krystalle, F. 91—92°, sl. in W. u. Alkoholen. *Cu-Salz* krystallisierte nicht aus; nur dunkelgrüne Färbung. (Svensk kem. Tidskr. 48. 91—98. April 1936. Upsala, Univ.) LINDENBAUM.

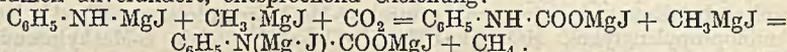
J. Houben, J. Boedler und W. Fischer, *Über die Entstehung der Organomagnesiumhaloide und ihr Verhalten gegenüber Halogenwasserstoffen, deren Ammonium- und Aminalsalzen, sowie gegenüber Anilin*. Nach GRIGNARD (Ann. Chim. 24 [1901]. 438; TISSIER u. GRIGNARD, C. R. hebdom. Séances Acad. Sci. 132 [1901]. 835) tritt die Umsetzung der Alkylhalogenide mit Mg zu Organomagnesiumhaloiden mit zunehmender Kettenlänge mehr u. mehr zugunsten der WÜRTZ-FITTINGSchen zurück u. schon mit 6 C-Atomen in den Hintergrund. Diese Einschränkung betraf nur die Bromide u. Jodide, da die *Organomagnesiumchloride* erst später von HOUBEN u. a. (Ber. dtsch. chem. Ges. 35 [1902]. 2523. 3695; 39 [1906]. 1736; D. R. P. 162863; C. 1905. II. 1060) aufgefunden wurden. — Die Unters., ob die Angabe von GRIGNARD gültig u. auch auf die Chloride übertragbar sei, nachdem sich eine Abhängigkeit des Rk.-Verlaufes von bestimmten, anscheinend katalyt. Einflüssen ergeben hatte, setzte eine zuverlässige Methode der *Best. magnesiumorgan. Verb.* voraus; sie ergab sich durch das maßanalyt. Verf. von HOUBEN u. DOESCHER (vgl. Diss. DOESCHER, Berlin 1908; Diss. BOEDLER, Berlin 1923 usw.), das gestattet, die ursprünglich entstandene Menge Organomagnesiumhaloid festzustellen, unbeeinträchtigt von später, durch Anziehung von W., O usw. entstandener Einbuße. Nur CO<sub>2</sub> ist mit besonderer Sorgfalt auszuschließen (nähere Angaben vgl. Original). — Daß die Entstehung eines Organomagnesiumhaloids durch Zusatz von wenig W. stark zugunsten der WÜRTZ-FITTINGSchen Rk. unterbunden wird (vgl. MEYER u. TOEGEL, Liebigs Ann. Chem. 347 [1906]. 55), schrieben Vff. nicht dem W. als solchem zu, sondern, weil sich die Wrkg. gerade im Zusammenwirken mit Organomagnesiumsalz ergibt, einer durch Umsetzung damit entstehenden Verb.; sie glaubten, diese keinesfalls bei dem durch die Zers. entstehenden KW-stoff, viel

cher bei den Mg-Haloiden u. -haloidätheraten suchen zu müssen. — Der katalyt. Einfluß des W. wurde dadurch ausgeschaltet, daß nach dem Trocknen des Ä. mit Na-Draht die Umsetzung bei Ggw. von Na-Metall vorgenommen wurde, der des Luft-O durch Anwendung einer vollkommen geschlossenen Apparatur. Das zur Umsetzung benutzte Mg wurde fast nie in Pulverform verwandt; in Ausnahmefällen wird es zweckmäßig frisch vom Block gefeilt; es reagiert dann vorzüglich u. rasch, aber auch kaum besser als die üblichen Mg-Späne (Aluminium- u. Magnesiumfabrik Hemelingen); sie enthalten 99,8% Mg u. werden durch kurzes Reiben im trockenen, w. Porzellanmörser erheblich reaktionsfähiger. — Von den untersuchten *Alkylhaloiden* wurden die Chloride meist aus den Alkoholen mit HCl bereitet; zur Herst. der Bromide u. Jodide wurde *trockener HBr* bzw. *HJ* durch Einw. von Br bzw. J auf *Tetralin* hergestellt. — In den nachfolgenden Zusammenstellungen bezeichnen die 3 Zahlen in Klammern die Prozente *Organomagnesiumchlorid*, *-bromid* u. *-jodid*, bezogen auf die angewandte Menge Mg. 1. Entstehung der Organomagnesiumhaloide aus n. Halogenalkylen: C<sub>1</sub> *Methyl* (99,7; 98,9; 100). — C<sub>2</sub> *Äthyl* (98,6; 97; 96,4). — C<sub>3</sub> *Propyl* (98,2; 92,5; 91,8). — C<sub>4</sub> *Butyl* (98,5; 88,5; 85). — C<sub>5</sub> *Amyl* (—; —; —). — C<sub>6</sub> *Hexyl* (97,2; 86,8; 79,9). — C<sub>7</sub> *Heptyl* (97,5; 88,1; 79). — C<sub>8</sub> *Octyl* (96,2; 86,8; 81,7). — C<sub>9</sub> *Nonyl* (—; —; —). — C<sub>10</sub> *Decyl* (96; 86,8; 78). — C<sub>16</sub> *Cetyl* (96; 81,4; 79,7). — Im Durchschnitt sind also die Ausbeuten bei den Chloriden 97,6, den Bromiden 89,6 u. den Jodiden 85,8% Organomagnesiumhaloid. — 2. Entstehung der Isoalkylmagnesiumhaloide: C<sub>3</sub> *Isopropyl* (93,9; 83,5; 57,5). — C<sub>4</sub> *Isobutyl* (98,9; 82,3; 79,6). — C<sub>5</sub> *Isomethyl* (96,3; 79,1; 75,1). — C<sub>11</sub> *Isoundecyl* (89,7; 62,1; 42,9). — Im Durchschnitt (94,7; 76,8; 63,8). — 3. Entstehung der ungesätt. Organomagnesiumhaloide: *Äthyl* (17,6; 18,1; —). — *Phenyl* (—; 97,1; —). — *Benzyl* (92; —; —). — *α-Naphthyl* (—; 97,2; —). — Fast durchweg ergeben also die Chloride die höchsten Ausbeuten; nur das *Methyljodid* ist ihnen ebenbürtig. Selbst 16-gliedrige Chloride (*Cetylchlorid*) zeigen mit 96% Ausbeute nur ein geringes Nachlassen, vielleicht sogar infolge von Verunreinigungen des Chlorids. — Die Angabe von GRIGNARD ist also bei genügendem Ausschluß von W. u. O irrtümlich. — Beim *Äthylchlorid* bildet sich rasch reichlich MgCl<sub>2</sub>, womit die Rk. alsbald zur WÜRTZ-FITTIGschen Umschwingt, hier freilich auf dem Umwege einer Katalysierung der von BERT (C. 1928. I. 1950 u. früher) so genannten *Houbenschen Rk.* (vgl. C. 1904. II. 1038 u. früher), d. h. mit Zwischenbildg. einer GRIGNARD-Verb.:



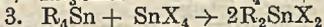
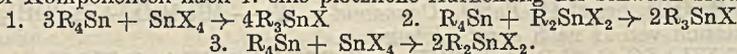
Bei Anregung der GRIGNARDSchen Rk. mit Hilfe von CH<sub>3</sub>J, C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>Br usw. muß die Menge des zugesetzten Anregungsmittels genau abgemessen werden; bei der Anregung mit J ist zu beachten, daß es mit Organomagnesiumhaloiden Mg-Haloid bildet u. bei stärkerem Zusatz also den Umschwung zur WÜRTZ-FITTIGschen Rk. begünstigt. — Die bequeme Bereitungsweise von trockenem HBr u. HJ wurde zur Nachprüfung einer Angabe von HESS u. RHEINBOLDT (C. 1921. III. 1347) benutzt, nach der HJ im Gegensatz zu HCl C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>MgJ nicht angreifen soll; das soll auch für äther. HJ u. äther. C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>MgJ gelten. Daß HJ in Ä. ohne Einw. auf GRIGNARD-Ä.-Lsg. ist, ist aber schon wegen der leichten Spaltbarkeit des Ä. durch HJ schwer verständlich. Freilich löst sich HJ bei Atmosphärendruck u. -temp. in trockenem Ä. nicht allzu reichlich, so daß die Spaltung langsam u. spärlich verläuft. Löst man z. B. trockenen Halogenwasserstoff in wasserfreiem Ä. u. fügt diese Lsg. zu äther. Organomagnesiumhaloid-Lsg., so wird das Organomagnesiumsalz von HCl u. HBr gänzlich, von HJ aber unter Umständen, wenn zu wenig Lösungsm. genommen wurde, nur zu einem geringen Teil zerstört, wie eine Tabelle im Original zeigt. — Läßt man jedoch überschüssigen HJ einwirken, so zers. er sowohl C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>MgJ wie die anderen Organomagnesiumsalze, u. zwar nicht nur äther., sondern auch die ätherfreien, sogen. „individuellen“. — Bei der Einw. der 4 Halogenide des Ammoniums auf Organomagnesiumhaloide werden nur die *Alkylmagnesiumjodide* (es wurden fast nur Äthyl-, einzeln auch Methylverb. untersucht) von NH<sub>4</sub>Cl, NH<sub>4</sub>Br u. NH<sub>4</sub>J glatt zers. Ganz unwirksam ist das NH<sub>4</sub>F. Prakt. so gut wie unzers. bleiben außerdem: durch NH<sub>4</sub>Br das C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>MgCl u. C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>MgBr, durch NH<sub>4</sub>Cl aber nur das C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>MgCl. — Vielleicht ist die sicherlich verschiedene Löslichkeit der Ammoniumsalze in den einzelnen Organomagnesiumhaloidlsgg. der alleinige Grund der verschiedenen Rk.-Geschwindigkeit. Die obigen Aussagen gelten nur für gewisse Konz. der Lsgg. (etwa n.), für kurze Zeiträume u. für NH<sub>4</sub>-Salze mittelfeinen Verteilungszustandes. — So vermag z. B. NH<sub>4</sub>Cl im allerfeinsten Verteilungszustande, wie er beim Zusammentreffen von gasförmigem HCl mit gasförmigen oder in Ä. gel. NH<sub>3</sub>

entsteht,  $C_2H_5MgCl$  deutlich wahrnehmbar u. bei genügend langer Rk.-Dauer sogar vollständig zu zers. — *Methylaminhydrochlorid* zeigt keine nennenswerte Steigerung der Einw. auf  $C_2H_5MgCl$ , wohl aber das *Triäthylaminchlorhydrat* auf  $C_2H_5MgCl$ ,  $C_2H_5MgBr$  u. besonders auf  $C_2H_5MgJ$ , während *Tetraäthylammoniumjodid* selbst bei Ggw. von  $FeCl_3$  völlig unwirksam ist u. *Anilinchlorhydrat* auf  $C_2H_5MgCl$  fast so stürmisch wirkt wie freies *Anilin*. 1 Mol.  $CH_3MgJ$  kann schon durch  $\frac{1}{2}$  Mol.  $NH_4J$  zers. werden, wenn auch die Zers. langsamer vonstatten geht als mit 2—3 Mol. — Liegen einheitliche Organomagnesiumsalze mit kurzer Kette vor, so läßt sich auf Grund ihres unterschiedlichen Verh. erkennen, ob Chlorid, Bromid oder Jodid vorliegt. In Gemischen gelingt so weder die Erkennung, noch die Abtrennung bestimmter Organomagnesiumhaloide, weil eine auffallende, bisher schwer zu erklärende Inaktivierung einsetzt. Nur  $NH_4J$  zers. anscheinend jede Mischung. Diese Verss. sind nur an Äthyl- u. Methylmagnesiumhaloiden ausgeführt worden. — Die Beobachtung von Houben, daß ein äquimolekulares Gemisch von *Anilino-* u. *Methylmagnesiumjodid* kein  $CO_2$  aufnehmen soll, während jeder der beiden Bestandteile für sich allein rasch solches verschluckt (vgl. Ber. dtsh. chem. Ges. 38 [1905]. 3017), wird dadurch erklärt, daß das  $CO_2$  zunächst von Anilinmagnesiumhaloid aufgenommen, dadurch aber der HN-Gruppe eine so stark saure Wrkg. verliehen wird, daß das Methylmagnesiumhaloid unter  $CH_4$ -Entw. zers. wird; da ebensoviel  $CH_4$ -Molekeln entstehen wie  $CO_2$ -Molekeln zugeführt werden, bleibt das Gasvolumen unverändert, entsprechend Gleichung:



Versuche. 1. *Herst. von trockenem HBr u. HJ (durch Einw. von Br u. J auf Tetralin)*. Vgl. Beschreibung u. Figur im Original. — 2. *Herst. der Alkylhaloide u. Alkylmagnesiumhaloide. Maßanalyt. Best. der Organomagnesiumsalze*. Es werden ausführlich Herst. der Alkylhaloide u. der schon oben genannten Alkylmagnesiumhaloide beschrieben u. der schon oben genannten Alkylmagnesiumhaloide beschrieben u. in umfangreichen Tabellen die Vers.-Ergebnisse niedergelegt. — *n-Cetylchlorid*, Bldg. durch Einfüllen von geschm. *Cetylalkohol* in ein Bombenrohr, darüber Äthylalkohol, Sättigen bei Eis-NaCl-Kühlung mit HCl u. Erhitzen in der Wasserbadkanone (6 Stdn.) u. Wiederholung des Verf. oder aus *Cetylalkohol* +  $PCl_5$  u. Dest. im Vakuum; F.  $15^\circ$ . — *n-Cetylbromid*, Bldg. aus *Cetylalkohol* mit Eg. u. HBr im Rohr in der Wasserbadkanone, Verjagen des entstandenen Acetylbromids im Vakuum, Sättigen der Lsg. nach 4-mal mit HBr u. Erhitzen in der Wasserbadkanone. — *Nonylmethylketon* gibt in Ä. auf W. bei der Red. mit Na das *Nonylmethylcarbinol*, Kp.<sub>19,5</sub>  $128^\circ$ . — Das Carbinol gibt mit trockenem HCl im Rohr bei Wasserbadtemp. das *Undecylchlorid*, Kp.<sub>12,5</sub>  $113,5^\circ$ . — In den folgenden Abschnitten des Versuchsteils: Vergleich der Einw. von HJ u. HCl auf Organomagnesiumhaloidlsgg. 1. Einw. auf Organomagnesiumsalzätherate; 2. Einw. auf „individuelles“ Äthylmagnesiumjodid. — Verh. von Organomagnesiumhaloiden gegen Ammonium- u. Aminalsalze u. Verss. mit Anilinmagnesiumjodid werden die schon in dem theoret. Teil mitgeteilten Ergebnisse ausführlich behandelt; bzgl. der Einzelheiten sei auf das Original verwiesen. (Ber. dtsh. chem. Ges. 69. 1766—88. 8/7. 1936. Berlin-Dahlem, Biolog. Reichsanstalt.) BUSCH.

**K. A. Kotscheschkow**, *Eine Methode zur Synthese gemischter monohalogenierter Organozinnverbindungen der aliphatischen Reihe*. (Vgl. C. 1935. II. 3760.) Entsprechend den Erfahrungen in der Phenylreihe (vgl. C. 1929. I. 2528) gelang auch die Umsetzung von *Tetraäthylzinn* mit *Zinn-(IV)-chlorid* bzw. -bromid bzw. *Dialkylzinn-dihalogenid* unter Bldg. von *Trialkylzinnhalogenid* nach 1. oder 2. In beiden Fällen beobachtet man das Auftreten geringer Mengen *Dihalogenverb.*, was durch die Unvollständigkeit der Rk. 2 in einem Falle, u. im zweiten Falle dadurch erklärt wird, daß die Rk. 1 in zwei Stufen, nämlich zuerst nach 3. u. dann nach 2. abläuft. Im Gegensatz zu den Erscheinungen in der aromat. Reihe beobachtet man hier kurz nach dem Zusammengeben der Komponenten nach 1. eine plötzliche Aufhellung der schwach braunen Lsg.



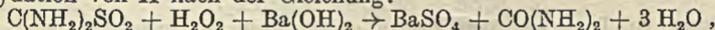
u. einen plötzlichen Temp.-Anstieg auf  $60-70^\circ$ . Beim Vermischen von  $R_4Sn$  mit  $R_2SnX_2$  wird eine Abkühlung beobachtet. Das Verf. gestattet, aus einem schwer trennbaren Gemisch von halogenierten Organozinnverb. durch Zus. von  $R_4Sn$  oder  $SnX_4$  zu einem einheitlichen Prod. zu kommen. — Verbesserte Darst. von *Tetraäthylstannan*: Zu 43,6 g Mg in 600 cem absol. Ä. in  $3\frac{1}{2}$  Stdn. 218 g  $C_2H_5Br$  zutropfen, 3 Stdn. auf dem W.-Bad erhitzen, 20 Min. mit Eis + NaCl abkühlen, in Portionen

alle 5—6 Min. unter Umschütteln 75 g SnCl<sub>4</sub> zugeben, 2 Stdn. auf dem W.-Bad erhitzen, nach dem Verjagen des Ä. vorsichtig unter Kühlung mit Eis zerlegen, 150 ccm NH<sub>4</sub>Cl-Lsg. (1 Teil gesätt. Lsg. + 1 Teil W.) u. 100 g Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> zugeben, mit W.-Dampf dest., mit Ä. extrahieren u. über Na fraktionieren. Ausbeute 45 g Sn(C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>4</sub>, Kp. 175 bis 177°. (Chem. J. Ser. A. J. allg. Chem. [russ.: Chimitscheski Shurnal. Sser. A. Shurnal obschtschei Chimii] 4 (66). 1359—63. Moskau, Univ.) **BERLIN.**

**J. Miliotis**, *Über die Darstellung von Alkoxyurethanen*. Alkoxyurethane werden aus halogenierten Säureamiden durch Einw. von Br u. Na-Alkoholaten erhalten, wobei durch Variierung des alkoh. Mediums verschiedene Urethane darstellbar sind. Aus Monochloracetamid wurde nach dieser Methode in äthylalkoh. Medium der bereits früher (vgl. BLAISE u. MILIOTIS, C. 1926. II. 1266) beschriebene *Äthoxymethylcarbaminsäure-äthylester*, Kp.<sub>16</sub> 105°, in methylalkoh. Medium *Methoxymethylcarbaminsäuremethylester*, Kp.<sub>16</sub> 89—91°, erhalten. (Praktika 10. 445—47. 1935. [Orig.: griech.; Ausz.: franz.]) **SCHICKE.**

**Si'n'iti Kawai** und **Noboru Sugiyama**, *Synthese des β,γ-Dioxypropylguanidins*. Um diese Verb. zu synthetisieren, wurde zuerst O,O'-Dibenzoyl-γ-aminopropylenglykolhydrochlorid (BERGMANN u. Mitarbeiter, C. 1921. III. 227) mit Cyanamid in absol. A. oder Pyridin im Rohr auf 120—130° erhitzt. Es trat jedoch keine Kondensation zum erwarteten Guaninderiv. ein, sondern nur Umlagerung zum O,N-Dibenzoyl-γ-aminopropylenglykol (F. 108—109°) von BERGMANN (l. c.). Gleiches Resultat bei Ersatz des Cyanamids durch O-Methylpseudoharnstoff. Als jedoch freies γ-Aminopropylenglykol, HO·CH<sub>2</sub>·CH(OH)·CH<sub>2</sub>·NH<sub>2</sub>, mit S-Methylpseudothioharnstoffhydrojodid umgesetzt wurde, bildete sich das gewünschte *β,γ-Dioxypropylguanidin*, HO·CH<sub>2</sub>·CH(OH)·CH<sub>2</sub>·NH·C(:NH)·NH<sub>2</sub>, welches als Pikrat isoliert wurde. — Je 0,01 g-Mol. der genannten Komponenten in 10 ccm A. 1½ Stde. gekocht, meisten A. im Vakuum abdest., sirupösen Rückstand mit konz. wss. Na-Pikratlsg. vermischt. Ausscheidung von *β,γ-Dioxypropylguanidinpikrat*, C<sub>10</sub>H<sub>14</sub>O<sub>9</sub>N<sub>6</sub>, aus W. gelbe Prismen, F. 126°. Zeigt die bekannten Farbrkk. des Guanidins. (Bull. chem. Soc. Japan 11. 141—43. März 1936. Tokio, Inst. of Phys. and Chem. Res. u. Bunrika Univ. [Orig.: engl.]) **LINDENBAUM.**

**J. Böeseken**, *Die Oxydationsprodukte von Thioharnstoff. Das Dioxyd als Derivat der Sulfoxylsäure (H<sub>2</sub>SO<sub>2</sub>)*. Die Fähigkeit von Thioharnstoff (I), in die Isoverbe. überzugehen, macht ihn zu einem sehr starken Red.-Mittel; er reduziert so CuCl<sub>2</sub> in der Kälte zu Cu<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, wobei er in das Hydrochlorid des Dithioformamidins, [H<sub>2</sub>N·C(:NH)·S·]·[HCl]<sub>2</sub>, übergeht. Am einfachsten lassen sich diese Salze des Dithioformamidins darstellen durch Lösen von I in etwas mehr als der berechneten Menge Säure in so wenig als möglich 50%ig. A. u. Oxydation mit der berechneten Menge (½ Mol.) H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> unter Eiskühlung. So wurde dargestellt das Sulfat, Oxalat, die kein Krystallwasser haben, das Hydrochlorid, das 5 H<sub>2</sub>O aufweist, u. das unbeständige Tartrat. Das freie Dithioformamidin ist sehr unbeständig u. zers. sich in Sulfoxyansäure, S u. Cyanamid. Es wurde daher nicht an ihm die Oxydation von I untersucht, sondern an dem aus I nach BARNETT (J. chem. Soc. London 97 [1910]. 63) mit H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> in neutraler Lsg. entstehenden Dioxyd, der *Formamidinsulfonsäure*, HN·C(NH<sub>2</sub>)·SO<sub>2</sub>H (II), die neutral reagiert, jedoch in ammoniakal. Lsg. eines der stärksten bekannten Red.-Mittel ist u. auch in saurer Lsg. stark reduzierend wirkt. Sie reduziert in NH<sub>3</sub>-Lsg. Cd(OH)<sub>2</sub> rasch zu metall. Cd, während Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>4</sub> nur einen Nd. von CdS ergibt. Ebenso werden Pb, Sn, Cu, Ni, Co, Bi, Ag, Pt u. Pd als Metalle gefällt. Aus ammoniakal. Chromatlsg. entsteht mit dem Reagens Chromoxydhydrat; aus alkal. KMnO<sub>4</sub>-Lsg. Mn(OH)<sub>2</sub>; aus Fe(OH)<sub>3</sub> ein Gemisch von Fe(OH)<sub>2</sub> u. FeS. Blaue ammoniakal. Ni-Lsg. wird durch II hellgelb gefärbt u. beim Schütteln mit Luft kehrt die blaue Farbe zurück, was bis zur Zerstörung von II wiederholt u. zur Best. oder Entfernung von O<sub>2</sub> verwendet werden kann. — Mit Peressigsäure wird II rasch oxydiert zum Trioxyd, der *Formamidinsulfonsäure* (III), Platten (aus Essigsäure). Mit 2 Äquivalenten Ba(OH)<sub>2</sub> liefert III BaSO<sub>3</sub>, *Cyanamid* u. W. — Mit H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> + Ba(OH)<sub>2</sub> verläuft die Oxydation von II nach der Gleichung:



die sich durch die Annahme der intermediären Bldg. von BaSO<sub>2</sub> erklären läßt. Damit steht die Entstehung von Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>3</sub> beim Erwärmen von II mit verd. NaOH in gutem Einklang, da diese über ein instabiles Na-Sulfoxylat geht. Von der temporären Bldg. von NH<sub>4</sub>-Sulfoxylat rühren die außerordentlich starken Red.-Wrkkg. von II in ammoniakal. Lsg. her, denn beim Arbeiten in verd. Lsg. u. besonders nach einiger Zeit wird

z. B. kein metall. Cd, sondern nur CdS erhalten, weil das  $\text{NH}_4$ -Sulfoxylat sich zers. hat. — I liefert mit  $\frac{1}{2}$  Mol. Peressigsäure in essigsaurer Lsg. in Ggw. von  $\text{NaNO}_3$  quantitativ einen Nd. des wl. Dithioformamidnitrats; mit 2 Mol. Peressigsäure in essigsaurer Lsg. II, mit 3 Mol. Peressigsäure III. — Bei der Zers. mit kaust. Alkalien liefert II wahrscheinlich die Salze der *Sulfoxylsäure*, des Hydrats des hypothet. Schwefelmonoxyds. — Die experimentellen Einzelheiten werden anderswo mitgeteilt. (Kon. Akad. Wetensch. Amsterdam, Proc. 39. 717—21. Juni 1936.) BEHRLE.

**Robert Truffaut**, *Kondensation des Benzols mit den ungesättigten Kohlenwasserstoffen und ihren Halogenderivaten in Gegenwart von sauren Katalysatoren.* (Vgl. C. 1935. I. 2670.) Vf. hat l. c. angedeutet, daß sich ungesätt. KW-stoffe unter der Wrkg. von  $\text{P}_2\text{O}_5$  mit aromat. KW-stoffen zu Alkylderivv. der letzteren kondensieren lassen. Er hat diese Rkk. näher untersucht, besonders auch, um verschiedene Katalysatoren zu vergleichen. — 1.  $\text{P}_2\text{O}_5$  u. im geringeren Grade auch  $\text{H}_3\text{PO}_4$ , welche gute Katalysatoren für die Polymerisierung der Äthylene sind, erlauben auch, die aromat. KW-stoffe schon bei Raumtemp. zu alkylieren. Aber die Rk. ist langsam, u. meistens überwiegt die Polymerisierung. Äthylen u. Propylen werden von Bzl. in Ggw. von  $\text{P}_2\text{O}_5$  schon bei 20°, schneller bei 80° absorbiert; Fraktionen entsprechend dem Äthylbenzol (Kp. 130 bis 137°) u. den Propylbenzolen (Kp. 152—159°,  $n_D^{20} = 1,492$ ) konnten isoliert werden. Dagegen wurde mit Amylen nur Diamylen (Kp. 153—163°,  $n_D^{20} = 1,437$ ) erhalten. Mit Cyclohexen entsteht ein Gemisch, in welchem das Dimere vorherrscht; mit 82 g in 11 Stdn. 30 g (Kp.<sub>13</sub> 103—104°,  $n_D^{19} = 1,501$ ). Analoge Alkylierungen vgl. MALTSHEV (C. 1935. II. 993). — Mit konz.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  lassen sich diese Alkylierungen bei Raumtemp. leicht ausführen; Polymerisierung des Äthylen-KW-stoffes tritt nicht ein. 82 g Cyclohexen, überschüssiges Bzl. u. 98 g konz.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  lieferten in weniger als  $\frac{1}{2}$  Stde. 115 g Phenylcyclohexan (Kp.<sub>14</sub> 104—106°, F. 7°,  $n_D^{18} = 1,527$ ) u. 30 g KW-stoffe mit  $\text{C}_{18}$ , vorwiegend p-Dicyclohexylbenzol (Kp.<sub>14</sub> 189—190°, aus  $\text{CH}_3\text{OH}$ , F. 102—103°).  $\text{H}_2\text{SO}_4$  ist demnach ebenso wirksam wie  $\text{AlCl}_3$  (vgl. BODROUX, C. 1929. II. 1531). — Dieses Verf. kann auch auf Halogenderivv. der Äthylene, besonders auf Allylchlorid, angewendet werden. Letzteres kondensiert sich mit Bzl. in Ggw. von konz.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  zu  $\beta$ -Chlorisopropylbenzol,  $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CH}(\text{CH}_2) \cdot \text{CH}_2\text{Cl}$ , Kp.<sub>13</sub> 85°, D.<sup>19</sup> 1,047,  $n_D^{19} = 1,5245$ . Dieses lieferte mit KCN ein Nitril u. letzteres durch alkal. Hydrolyse  $\beta$ -Methylhydrozimtsäureamid, Krystalle, F. 106—107°. Das Chlorid bildet auch leicht ein Mg-Deriv., welches zu neuen Synthesen verwendet werden kann. Umsetzung desselben mit  $\text{CO}_2$  ergab  $\beta$ -Methylhydrozimtsäure,  $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CH}(\text{CH}_2) \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CO}_2\text{H}$ , Krystalle, F. 38°. — Aus den Vers. folgt, daß  $\text{P}_2\text{O}_5$  u.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  ziemlich verschieden wirken. (C. R. heb. Séances Acad. Sci. 202. 1286—89. 6/4. 1936.) LINDENBAUM.

**Ralph H. Mc Kee** und **Richard H. Wilhelm**, *Katalytische Nitrierung von Benzol in Dampfform.* Vff. beschreiben die Nitrierung von dampfförmigem Bzl. bei 310° u. Normaldruck mittels  $\text{NO}_2$  am Silicagelkontakt. — Wurde ein Gemisch aus 1 Mol Bzl.-Dampf u. 2 Mol  $\text{NO}_2$  (bei der verwendeten Apparatur betrug der stündliche Durchsatz 31,1 g  $\text{NO}_2$  u. 26,4 g Bzl.) bei 310° durch ein Glasrohr mit Silicagel geleitet, so entstand nur Nitrobenzol u. die Ausbeuten, bezogen auf Bzl., betragen bis zu 83%. Die Vers. waren reproduzierbar. Die Rk. verläuft wahrscheinlich nach der Gleichung:  $2 \text{C}_6\text{H}_6 + 3 \text{NO}_2 = 2 \text{C}_6\text{H}_5\text{NO}_3 + \text{NO} + \text{H}_2\text{O}$ . Das NO kann nach Oxydation mit Luft dem Prozeß wieder zugeführt werden. Anfängliche Beimischung von Luft zum  $\text{NO}_2$ -Bzl.-Gemisch erniedrigt die Ausbeuten u. bewirkt Bldg. von Phenolen. Die Temp.-Umsatzkurve hat ein Maximum bei 310°; bei höheren Temp. (330 u. 380°) bildeten sich durch Oxydation Nebenprodd., bei niedrigeren Temp. wird ein Teil des Nitrierungsprod. vom Katalysator zurückgehalten. Für die Umsetzung am günstigsten war ein Durchsatz von  $4,12 \times 10^{-2}$  bis  $8,25 \times 10^{-2}$  g Bzl. je Stde. u. g Katalysator. Der Kontakt ist durch h. Luft (485°) nötigenfalls regenerierbar. — Auf ihre katalyt. Wirksamkeit bei der beschriebenen Rk. wurden ferner geprüft: Bimsstein,  $\text{TiO}_2$  (beide unwirksam), Bauxit (bildet Diphenyl u.  $\text{NH}_3$ ) u. Al (ließ gleichfalls Diphenyl neben wenig Nitrobenzol entstehen). — Bei der Übertragung der Rk. auf Toluol zeigte dieses eine höhere Rk.-Fähigkeit gegenüber  $\text{NO}_2$ , die eine niedrigere Rk.-Temp. (275°) erforderlich machte. — Apparaturskizze. (Ind. Engng. Chem. 28. 662—67. Juni 1936. New York, Columbia Univ.) MAURACH.

**Frank O. Ritter**, *Reinigung von Dimethylanilin. Verwendung von wässriger Ameisensäure zur Entfernung von Anilin und Monomethylanilin.* Methylanilin wird durch Kochen mit wss. 85—90%ig. Ameisensäure ebenso leicht formyliert wie Anilin (vgl. WALLACH u. WÜSTEN, Ber. dtsh. chem. Ges. 16 [1883]. 145); bei der Dest.

äquivalenter Mengen Methylanilin u. HCO<sub>2</sub>H bleibt N-Methylformanilid zurück. Auch in Ggw. von Dimethylanilin werden Anilin u. Methylanilin formyliert. Man kann demgemäß techn. Dimethylanilin durch wiederholte Dest. oder auch Dampfdest. mit wss. HCO<sub>2</sub>H von Anilin u. Methylanilin befreien. — Prüfung der Dimethylanilindestillate auf Reinheit (Best. von Anilin + Methylanilin) erfolgt durch Umsetzung mit CH<sub>3</sub>·MgJ in Isoamyläther in einem modifizierten ZEREWITINOW-App. (Ind. Engng. Chem. 28. 33—35. Jan. 1936. New York, Univ., WASHINGTON Square College.) ÖSTERTAG.

A. J. Arbusow und B. P. Lugowkin, Über die Einwirkung primärer aromatischer Amine auf den Äthylester der Unterphosphorsäure. Bei der Einw. von Anilin, p-Toluidin, 1,3,4-Xylidin u. β-Naphthylamin auf den Unterphosphorsäureäthylester (C. 1931. II. 216) entstanden in exothermer Rk. fl. u. feste Prodd. Die Unters. des fl., kompliziert zusammengesetzten Anteils führte bisher zu keinem bestimmtem Ergebnis. Die festen Rk.-Prodd. sind farblose, krystallisierte Substanzen, l. in organ. Lösungsmmm. u. ohne Zers. mit saurer Rk. in W. Verd. KOH bewirkt Verseifung, mit Acetylchlorid entsteht z. B. aus dem Anilid Anilinhydrochlorid. Auffallenderweise sind diese aus Unterphosphorsäureäthylester hergestellten Verbb. in ihren chem. u. physikal. Eigg. völlig verschieden von den vergleichsweise aus Diäthylphosphorsäurechlorid

oder nach MICHAELIS, (Ber. deutsch. chem. Ges. 26. 2937. 27. 2572) aus Anilidphosphorsäurechlorid erhältlichen u. formelmäßig jenen gleichen Prodd., die sich in W. nicht lösen u. von KOH u. Acetylchlorid nicht verändert werden. Aus diesen Gründen u. infolge gewisser analyt. Unstimmigkeiten lassen Vff. die Frage nach der Konst. offen, halten jedoch nebenst. Formeln für diskutabel.

Versuche. Verb. aus Anilin u. Unterphosphorsäureäthylester, C<sub>10</sub>H<sub>10</sub>O<sub>3</sub>NP. 16,85 g Unterphosphorsäureäthylester u. 5,7 g trockenes Anilin ergaben nach Stehen über Nacht u. Kühlen neben 14,8 g Fl. 6,9 g krystallisiertes Prod. Aus Ä. F. 70,5 bis 71,5°. L. in 10 Teilen k. W.; Lsg. reagiert sauer (Methylorange). Mit Acetylchlorid in absol. Ä. entsteht salzsaures Anilin, mit 10<sup>0</sup>/<sub>10</sub> g. k. KOH Anilin. — Verb. aus Anilin u. Diäthylphosphorsäurechlorid, C<sub>10</sub>H<sub>16</sub>O<sub>3</sub>NP, aus 1 Mol Diäthylphosphorsäuremonochlorid (dargestellt aus absol. A. u. POCl<sub>3</sub>. Kp.<sub>11</sub> 85—85,5°) u. 2 Mol Anilin. Die Verb. wird aus dem festen Anteil der Rk.-M. mit Ä. extrahiert. Aus Ä. F. 94—95°. Ll. in Ä., Bzl., A., unl. in W.; wird weder von Acetylchlorid u. noch von 10<sup>0</sup>/<sub>10</sub> g. KOH angegriffen. — Verb. aus p-Toluidin u. Unterphosphorsäureäthylester, C<sub>11</sub>H<sub>18</sub>O<sub>3</sub>NP, F. aus Ä. 74—75°. — Verb. aus 1,3,4-Xylidin u. Unterphosphorsäureäthylester, C<sub>12</sub>H<sub>20</sub>O<sub>3</sub>NP, F. aus Ä. 94—95°. Ll. in Bzl., A., Ä., sll. in k. W. — Verb. aus β-Naphthylamin u. Unterphosphorsäureäthylester, C<sub>14</sub>H<sub>18</sub>O<sub>3</sub>NP. (Chem. J. Ser. A. J. allg. Chem. [russ.: Chimitscheski Shurnal. Sser. A. Shurnal obschtschei Chimii] 6 (68). 394—403. 1936. Butlerow-Inst.) MAURACH.

Harry Irving, Die Einwirkung von Aminen auf Ester. I. CHATTAWAYS Hypothese (vgl. C. 1936. I. 4000) über die „abnormale“ Einw. von NH<sub>3</sub>, primären Aminen u. Hydrazinen auf Essigsäureester mit elektronenanziehenden Gruppen wird krit. geprüft. Vf. findet, daß γ,γ,γ-Trichlor-α-nitro-β-oxypuran (I) weder mit Ammoniak noch mit Phenylhydrazin reagiert, während das β-Chlorderiv. (II) in alkoh. oder äth. Lsg. außerordentlich reaktionsfähig ist u. die gleichen Verbb. bildet wie der Essigsäureester von I. Die Rk.-Fähigkeit von II wird mit der des Pikrylchlorids verglichen, das mit Ammoniak, Anilin u. Hydrazinen Pikramid, N-Pikrylanilin u. β-Pikrylhydrazine liefert, während Pikrylacetat, in welchem das C-Atom zweifellos kationoid ist, entgegen CHATTAWAYS Hypothese, lediglich Ammoniumacetat u. Ammoniumpikrat gibt. — Die CCl<sub>3</sub>-Gruppe allein scheint nicht zu genügen, um dem anschließenden C-Atom kationiden Charakter zu geben: β,β,β-Trichlor-α-acetoxypropionamid, γ,γ,γ-Trichlor-α-acetamido-β-acetoxypropan, γ,γ,γ-Trichlor-β-acetoxypropan u. β,β,β-Trichlor-α-phenyläthan reagieren mit Ammoniak oder Phenylhydrazin nicht; auch β,β,β-Trichlor-α-acetoxy-α-methoxypropan u. Chloraldiacetat geben unter den bei I, bzw. dessen Essigsäureester angewandten Bedingungen keine Rk. Um die elektronenanziehende Wrkg. der CCl<sub>3</sub>-Gruppe zu verstärken, wurden Verbb. mit einer CN-, CO<sub>2</sub>H- oder einer CO<sub>2</sub>R-Gruppe untersucht; weder CCl<sub>2</sub>·CH(OAc)·CN noch CCl<sub>2</sub>·CH(OAc)·CO<sub>2</sub>H noch der Äthylester reagierten in der von CHATTAWAY angegebenen Weise; es tritt intramolekulare Abspaltung von HCl ein; die ungesätt. Verb. kann nun ihrerseits mit dem Amin reagieren: aus Chloralacetylcyanhydrin entsteht in alkoh. oder äth. Lsg.

Anilinchlorhydrat, Acetanilid u. Dichloracetanilid. — O-Acetyltrichlormilchsäure u. Trichlormilchsäure geben beim Erhitzen mit alkoh. Phenylhydrazin Glyoxalphenylsazone, CO<sub>2</sub> u. Phenylhydrazinchlorhydrat. Auch O-Acetylmethyltartronsäurenitril, das zwei CN-Gruppen als elektronenanziehende Elemente enthält, reagiert mit Anilin in äth. Lsg. n. unter Bldg. von 75% Acetanilid, während nach der Hypothese von CHATTAWAY nur 50%, unter der Voraussetzung, daß W. zugegen ist, möglich sind. Vf. nimmt an, daß die „abn.“ Rk., unter dem Einfluß von Protonacceptoren, lediglich bei Estern eintritt, die ein leicht ionisierbares H-Atom enthalten; sie verlieren leicht Essigsäure u. bilden Nitroolefine (vgl. SCHMIDT u. RUTZ, C. 1928. II. 2232), an die NH<sub>2</sub>, Anilin oder Arylhydrazine addiert werden (vgl. WIELAND u. SAKELLARIOS, Ber. dtsh. chem. Ges. 52 [1919]. 901). Die Rk.-Fähigkeit von II erklärt sich nun aus der leichten Abspaltbarkeit von HCl mit nachfolgender Addition der Stickstoffkomponente; auch die Trägheit von I ist nun verständlich.

Versuche.  $\gamma,\gamma,\gamma$ -Trichlor- $\alpha$ -nitro- $\beta$ -phenylhydrazinpropan, C<sub>9</sub>H<sub>10</sub>O<sub>2</sub>N<sub>3</sub>Cl<sub>3</sub>, aus  $\beta,\gamma,\gamma,\gamma$ -Tetrachlor- $\alpha$ -nitropropan u. Phenylhydrazin in absol. A.; große Hitzeentw.; Nd. aus A., sechsseitige Prismen, F. 120—122° (Zers.). —  $\gamma,\gamma,\gamma$ -Trichlor- $\alpha$ -nitro- $\beta$ -p-toluidinpropan, C<sub>10</sub>H<sub>11</sub>O<sub>2</sub>N<sub>3</sub>Cl<sub>3</sub>, analog dem vorigen, schwach gelbe Krystalle, F. 60—61°. —  $\gamma,\gamma,\gamma$ -Trichlor- $\alpha$ -nitro- $\beta$ -aminopropan, wie oben, über das Chlorhydrat. N-Acetylderiv., C<sub>8</sub>H<sub>7</sub>O<sub>2</sub>N<sub>2</sub>Cl<sub>3</sub>, aus A. Prismen, F. 137°. — Glyoxalphenylsazon, C<sub>14</sub>H<sub>14</sub>N<sub>4</sub>, aus O-Acetyltrichlormilchsäure u. Phenylhydrazin, kochen, bis CO<sub>2</sub>-Entw. beendet; mit HCl versetzen u. mit Ä. aufnehmen. Gelbe, seidige Blättchen, F. 169—170°. — Carbothoxyglyoxalphenylsazon, C<sub>17</sub>H<sub>18</sub>O<sub>2</sub>N<sub>4</sub>, aus Trichlormilchsäureäthylester u. Phenylhydrazin in A. bei Siedetemp., 2 Stdn.; Nd. aus A. u. Bzl.-Leichtbenzin, gelbe Blättchen, F. 225 bis 227° (Zers.). Säure, C<sub>16</sub>H<sub>14</sub>O<sub>2</sub>N<sub>4</sub>, durch Kochen mit wss.-alkoh. Pottasche, 2 Stdn., ansäuern; aus Chlf., dünne, gelbe Prismen, F. 220—224° (vgl. FENTON, J. chem. Soc. London 1902. 431). (J. chem. Soc. London 1936. 797—801. Juni. Oxford, Old Chem. Department.) HÄNEL.

Gilm Kamai, Zur Frage nach der Stereochemie des dreiwertigen Arsens. (Chem. J. Ser. A. J. allg. Chem. [russ.: Chimitscheski Shurnal. Ser. A. Shurnal obschtschei Chimii] 5 (67). 1402—06. 1935. Kasan. — C. 1935. II. 2047.) BERSIN.

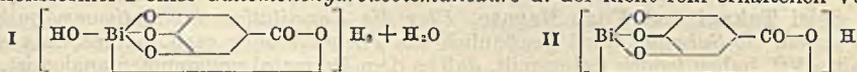
Piotr Kazimierzczak, Die Laboratoriumssynthese der Arsenobenzolderivate. Präparative Arbeitsmethoden zur Herst. einiger Arsenobenzolderivv. — p-Aminophenylarsinsäure (Arsanilsäure), NH<sub>2</sub>·C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>·AsO(OH)<sub>2</sub>. In einem Dest.-Kolben werden im Ölbad 100 g Anilin u. 20 ccm 80%ig. Arsensäure (H<sub>3</sub>AsO<sub>4</sub>·½ H<sub>2</sub>O) bei 150—180° erhitzt, bei größeren Mengen unter Rühren. Nach Abdest. von 4 ccm, also nach etwa 2 Stdn., wird auf 100° abgekühlt u. 100 ccm 2-n. NaOH zugesetzt. Man trennt im Scheidetrichter die wss. (rosagefärbte) Schicht des Arsanilats ab, gibt dazu 20 ccm HCl u. überläßt der Krystallisation. Die Arsanilsäurekrystalle werden nach 2 Tagen abfiltriert. Das Rohprod. enthält noch Diaminodiphenylarsensäure; zwecks ihrer Entfernung wird die Säure h. in Sodalg. bis zur schwach alkal. Rk. gel., mit A-Kohle entfärbt u. mit A. NH<sub>2</sub>·C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>·AsO(OH)(ONa)·2 H<sub>2</sub>O ausgefällt. Ausbeute 30%. Zur Reinigung kann man auch die rohe Säure in 100 ccm H<sub>2</sub>O u. 10 ccm 10-n. HCl lösen, mit Kohle entfärben u. mit NaOH fällen, wobei zuerst die Diphenylverb. ausgeschieden wird. Eine andere Reinigungsmethode ist die folgende: 27 g des Rohprod. werden mit 40%ig. NaOH (1 Mol) übergossen, durch Zuleiten von W.-Dampf gel. u. mit W. auf 50—55° verd. Nach 24 Stdn. wird die Arsanilsäure aus der neutralen oder schwachsauren Lsg. abfiltriert. Die Krystalle werden in h. W. gel., mit Kohle entfärbt, filtriert u. mit HCl auf violette Kongork. angesäuert. Die Säure krystallisiert mit 4 H<sub>2</sub>O u. verliert an der Luft 2 H<sub>2</sub>O. — Arsanilsäure kann auch wie folgt hergestellt werden: 150 g Aminoacetanilid werden in 550 g HCl, 1,13, gel., 500 g Eis zugesetzt u. mit 75 g NaNO<sub>2</sub> in 550 g H<sub>2</sub>O diazotiert. Die Diazoniumlsg. wird unter Rühren in 125 g As<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 120—170 g Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> u. 7 g CuSO<sub>4</sub> in 1 l H<sub>2</sub>O eingetragen. Nach Verschwinden der Rk. mit  $\beta$ -Naphthol wird das Filtrat mit HCl gegen Lackmus angesäuert u. filtriert. Das Filtrat wird im Vakuum eingengt, wobei das Na-Acetylarsanilat krystallisiert, das mit gesätt. NaCl-Lsg. gewaschen wird. Ausbeute 63%. Das Na-Salz wird mit Säure oder Lauge verseift. — p-Oxyphenylarsinsäure (p-Phenolarsinsäure), HO·C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>·AsO(OH)<sub>2</sub>. Herst. 1. Aus Arsanilsäure: 50 g Arsanilsäure werden in 600 g H<sub>2</sub>O u. 20 ccm konz. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> gel. u. bei 0° mit 14 g NaNO<sub>2</sub> in 70 g H<sub>2</sub>O diazotiert. Filtrieren. Erwärmen auf 70°, Neutralisation in der Siedehitze mit BaCO<sub>3</sub>. Filtrieren, Zusatz von 5 g entwässertem Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, Einengen des Filtrats auf ¼, Entfärben mit A-Kohle. Filtrieren. Es krystallisiert HO·C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>·AsO(OH)(ONa). Umkrystallisieren aus 2 Teilen

A. + 1 Teil  $H_2O$ . — 2. Aus p-Aminophenol: 72,5 g p-Aminophenol-HCl werden in 70 g HCl + 130 g  $H_2O$  gel., bei 0° 250 g Eis zugesetzt u. unter Rühren mit 35 g  $NaNO_2$  in 70 g  $H_2O$  bei 0—5° diazotiert. Zur Lsg. von 38,75 g NaOH in 450 g  $H_2O$  gibt man, zur Herst. von Na-Arsenit, 60 g  $As_2O_3$ , erhitzt auf 60—70° u. läßt aus dem Tropftrichter unter der Lsg. die Diazolsg. zulaufen, wobei die Rk. alkal. bleiben muß. Die Lsg. wird gegen Kongo angesäuert, nach 24 Stdn. filtriert, das Filtrat bis auf Lackmus alkal. neutralisiert u. im Vakuum eingengt. Die Krystalle des Na-Salzes werden aus der gleichen Menge  $H_2O$  (Zusatz von A-Kohle) umkrystallisiert. Ausbeute 60 g Na-Salz. Die Krystalle des Na-Salzes werden in der gleichen Menge W. gel., mit 30 g A-Kohle gekocht u. das Filtrat wird mit 55—57,5 g 30%ig. reiner HCl angesäuert. Ausbeute 35% der Theorie. Die Säure bildet gelbliche Säulen aus Eg., F. 173—174°. — 3. Aus Phenol: In den Rundkolben mit Rührer gibt man 22 g Phenol, krystallin., 36 g  $H_3AsO_4 \cdot \frac{1}{2} H_2O$ -Pulver, erhitzt unter Rühren auf 150° u. entfernt die Flamme nach Eintreten der Rk. Man erhitzt dann weitere 6 Stdn. auf 150°, kühlt auf 80° ab, gibt 100 g 80° warmes  $H_2O$  hinzu u. rührt 30 Min. Filtration (Abhebern). Eindampfen im Vakuum zum Syrup, Krystallisation im Vakuum. Die M. wird nach Zerreiben mit 50 cem Aceton filtriert. Die Acetonlsg. wird eingedampft, der ölige Rückstand erstarrt teilweise nach einigen Tagen u. wird aus Eg. gereinigt. Ausbeute 50%. — *p-Oxy-m-nitrophenylarsinsäure*,  $(HO)(NO_2)C_6H_3AsO(OH)_2$ . Man gibt zu 72 cem konz.  $H_2SO_4$  bei 0° u. unter Rühren allmählich 20 g p-Oxyphenylarsinsäure u. tropft hinzu 5 cem  $HNO_3(1,4)$  + 5 cem  $H_2SO_4$  bei 0°. Nach 1 Stde. wird das Gemisch in 350 g Eis eingetragen; die ausgeschiedene Verb. wird nach 2 Tagen abfiltriert. Gelbe Säulen, Ausbeute 80%. Der Übergang von Arsanilsäure zu p-Oxy-m-nitrophenylarsinsäure gelingt mit besserer Ausbeute durch Überführen der Arsanilsäure in Oxalyl-p-aminophenylarsinsäure, Nitrieren zur m-Nitro-p-aminophenylarsinsäure u. Überführung in die p-Oxyverb. Ausbeute 62—64%. Nach der Methode von ISMAILSKI u. SSIMONOW (C. 1934. II. 3503), ausgehend von p-Chloranilin, erreicht man eine Ausbeute von 73% an reiner Verb. — *p-Oxy-m-aminophenylarsinsäure*,  $(HO)(CNH_2)C_6H_3 \cdot AsO(OH)_2$ : a) 66 g der Nitroverb. in 700 g  $H_2O$  u. 125 g 2-n. NaOH werden in kleinen Anteilen mit 130—140 g wasserfreien  $NaHSO_3$  (bis 30°) versetzt u. dann auf 0° abgekühlt. b) 7,32 g *Dioxydiaminoarsenobenzol* werden in 120 cem n. Lauge gel. u. unter Rühren 10%ig.  $H_2O_2$  bis zum Verschwinden der Gelbfärbung zutropft (etwa 25 cem). Zum Filtrat gibt man 15,6 cem HCl (1,12). Ausbeute 66,5% der Theorie. — *p,p'-Dioxy-m,m'-diaminoarsenobenzol*. Darst.: I. In 2 l W. werden 300 g  $NaHSO_3$  gel. u. 60 g  $MgCl_2$  in 200 cem  $H_2O$  zugegeben. In das Gemisch gibt man 26 g p-Oxy-m-nitrophenylarsinsäure in 200 g 10%ig. Sodalsg. Erwärmen auf 60° unter Rühren während 3—4 Stdn. Die Arsenobenzolbase ist eine gelbe Paste u. dient zur weiteren Verarbeitung. II. 344 g  $NaHSO_3$  in 160 g  $H_2O$  + 7,5 g Toluol werden schnell filtriert; es werden dann unter Rühren 25,5 g p-Oxy-m-nitrophenylarsinsäure in 96 g 8%ig. NaOH zugesetzt u. das Gemisch 3 Stdn. auf 55—60° erwärmt. Am nächsten Tage wird filtriert, mit W. ausgewaschen, der Nd. mit 20 g A. zerrieben, die Suspension mit 5-n. alkoh. HCl schwach gegen Kongo angesäuert u. filtriert. Ausbeute ca. 90% der Theorie. Das *Hydrochlorid* der Salvarsanbase gewinnt man durch Zugabe von stark gekühltem A.-Ä. zur filtrierten Lsg. (schwachgelbe Kryställchen). *Sulfoxylat*,  $(HO)(NH_2)C_6H_3 \cdot As : AsC_6H_3(OH)NH \cdot CH_2 \cdot O \cdot S \cdot ONa$ : Zur Lsg. des nach II. bereiteten Hydrochlorids der Arsenobenzolbase gibt man 200 g A. u. gibt bei 30° 14,7 g Rongalit hinzu; der gebildete Klumpen wird mit 12,5 g 8%ig. NaOH zerrieben, unter Zusatz von 1,5 g NaCl. Das Filtrat wird in dünnem Strahl in 400 g A. gegossen, das Na-Salz des Rk.-Prod. abfiltriert u. mit A. u. Ä. im  $CO_2$ -Strom gewaschen. Ausbeute 13,8 g = 67,5%. (Arch. Chemji Farmacji 3. 33—49. 1936. Warschau, Hydrox-Ges.)

SCHÖNFELD.

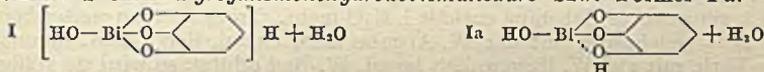
**Seisi Takagi und Yuzo Nagase**, *Über die Konstitution des Dermatols*. Die für *Dermatol* (bas. Bi-Gallat) bisher vorgeschlagenen Formeln erklären weder seine Farb-keit noch seine Klarlöslichkeit in Lauge ohne Fällung von  $Bi(OH)_3$ . Vff. haben *Dermatol* nach den Angaben des deutschen Arzneibuches dargestellt, in wenig n. HCl gel. u. mit W. bis zu ca. 0,05-n. verd. In mehreren Tagen schieden sich Kryställchen aus, welche, auf Ton lufttrocken geworden, 1  $H_2O$  mehr enthielten, als der üblichen Formel  $C_7H_7O_7Bi$  entspricht. Letztere Zus. wurde erst durch Trocknen bei ca. 65° erzielt. Verb.  $C_7H_7O_7Bi$  gibt bei 105° 1  $H_2O$  ab u. verliert bei 155° noch annähernd 1  $H_2O$ , allerdings unter Zers. Feuchtet man *Dermatol* mit  $FeCl_3$ -Lsg. an, oder versetzt man seine Glycerinlsg. mit  $FeCl_3$ , so tritt keine Farbrk. auf. Läßt man ferner auf seine alkal. Lsg.  $(CH_3)_2SO_4$  wirken, so bildet sich nur ein wenig Trimethyläthergallussäure,

aber kein Mono- oder Dimethyläther. Danach enthält Dermatol kein freies phenol. OH. — Versetzt man eine Lsg. von 1 Mol. BaCl<sub>2</sub> in wenig h. W. in N<sub>2</sub> mit 1 Mol. Dermatol, dann mit reiner NaOH u. erhitzt einige Min., so erhält man ein *Ba-Salz* von der Zus. (C<sub>7</sub>H<sub>3</sub>O<sub>6</sub>Bi)Ba, gelbes Pulver, unl. in W. u. Laugen, ll. in Mineralsäuren. Daraus folgt, daß Dermatol eine zweibas. Komplexsäure ist. — Durch das spekt. Verf. von SHIBATA u. Mitarbeitern (C. 1923. II. 825) wurde festgestellt, daß sich das Komplexsalz bildet, wenn das Verhältnis 1 Atom Bi zu 1 Mol. Gallussäure gewählt wird. — Aus sämtlichen Befunden folgern Vff., daß Dermatol eine zweibas. Säure ist, welche ein Innercomplexanion mit Bi als Zentrum besitzt. Sie erteilen ihm die Koordinationsformel I einer *Gallomonohydroxobismutisäure* u. der nicht rein erhaltenen Verb.



C<sub>7</sub>H<sub>3</sub>O<sub>6</sub>Bi die Formel II. Diese Verb. nimmt allmählich W. auf unter Rückbildg. von Dermatol. (J. pharmac. Soc. Japan 56. 31—35. Mai 1936. [Nach dtsh. Ausz. ref.]) LB.

**Seisi Takagi und Yuzo Nagase**, *Über die Konstitution des Wismutpyrogallats*. Nach FEIGL u. ORDELT (C. 1925. I. 2639) soll *Bi-Pyrogallat* nach Trocknen bei 110° die Zus. C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>O<sub>3</sub>Bi haben u. ein einfaches Phenolat sein; seine gelbe Färbung soll auf Nebenvalenzbindung des Bi mit dem Benzolkern beruhen. — Vff. haben die Verb. wie folgt dargestellt: 5 g Bi(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub> + 5 H<sub>2</sub>O in 10 g Eg. gel., mit W. auf 100 ccm verd., Lsg. von 1,5 g Pyrogallol in 50 ccm W. langsam eingerührt, Nd. mit W. von 60° dekantiert. Gelb, krystallin, unl. in W., A., Ä. usw., swl. in Eg., Glycerin, ll. in Mineralsäuren u. Laugen. Die auf Ton bei Raumtemp. getrocknete Verb. hat die Zus. C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>O<sub>3</sub>Bi + 2 H<sub>2</sub>O, gibt bei 110° 1 H<sub>2</sub>O u. bei 160—165° noch 1 H<sub>2</sub>O ab. Da aber die letzte Trocknung mit teilweiser Zers. verbunden ist, dürfte das 2. W.-Mol. kein einfaches Krystallwasser sein. Die Verb. löst sich klar in Lauge ohne Abscheidung von Bi(OH)<sub>3</sub> u. gibt in derselben Weise wie Dermatol (vorst. Ref.) ein *Ba-Salz* von der Zus. (C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>O<sub>3</sub>Bi)<sub>2</sub>Ba, gelbes Pulver, unl. in W. u. Laugen, ll. in Mineralsäuren. Daraus folgt, daß sie eine einbas. Komplexsäure ist. Sie gibt mit FeCl<sub>3</sub> keine Färbung; diese tritt erst nach Zusatz einer gewissen Menge Mineralsäure auf. Die Lsg. in NaOH liefert mit (CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> nur ein wenig Pyrogalloltrimethyläther, aber keinen Mono- oder Dimethyläther. Folglich sind alle 3 OH-Gruppen maskiert. Das spekt. Verf. von SHIBATA (vgl. vorst. Ref.) zeigte, daß sich das komplexe Salz bildet, wenn das molare Verhältnis von Bi(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub> zu Pyrogallol wie 1:1 ist. — Aus sämtlichen Befunden folgern Vff., daß das sogen. *Bi-Pyrogallat* eine einbas. Säure ist, welche ein Innercomplexanion mit Bi von der Koordinationszahl 4 als Zentrum besitzt. Sie erteilen ihm die Koordinationsformel I einer *Pyrogallomonohydroxobismutisäure* bzw. Formel Ia. Die bei

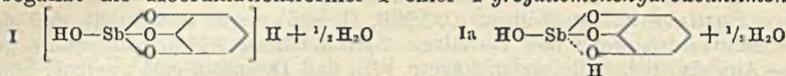


160—165° erhaltene Verb. C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>O<sub>3</sub>Bi ist auch gelb u. löst sich nur langsam in Lauge, offenbar unter Aufnahme von H<sub>2</sub>O u. Rückbildg. von I. — Ferner wurden dargestellt: *Bi-Salz des Gallussäuremethylesters*, C<sub>8</sub>H<sub>7</sub>O<sub>6</sub>Bi + H<sub>2</sub>O. *Bi-Salz des Gallussäureamids*, C<sub>7</sub>H<sub>5</sub>O<sub>6</sub>NBi + H<sub>2</sub>O. *Bi-Salz des Gallussäureanilids*, C<sub>13</sub>H<sub>10</sub>O<sub>5</sub>NBi + H<sub>2</sub>O. Darst. analog I mit alkoh. Lsgg. der Gallussäurederiv. Diese Verb. sind gelbe Pulver u. lösen sich in Lauge ohne Abscheidung von Bi(OH)<sub>3</sub>. Vff. erteilen den lufttrockenen Verbb. die Formel II mit X = OCH<sub>3</sub>, NH<sub>2</sub> u. NH·C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>. (J. pharmac. Soc. Japan 56. 35—39. Mai 1936. [Nach dtsh. Ausz. ref.])

LINDENBAUM.

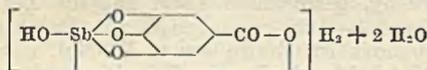
**Seisi Takagi und Yuzo Nagase**, *Über die Konstitution des Antimonpyrogallats*. Nach den Literaturangaben hat *Sb-Pyrogallat* die Zus. C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>O<sub>3</sub>Sb; für die Konst. sind verschiedene Formeln vorgeschlagen worden. — Vff. haben die Verb. wie folgt dargestellt: Lsg. von 13 g Brechweinstein in 200 ccm W. in eine 40—50° w. Lsg. von 5 g Pyrogallol in 15 ccm W. langsam eingerührt, weißen, feinkrystallinen Nd. nach mehreren Stdn. abgesaugt u. mit w. W. gewaschen. Etwas l. in W. (schwach lackmus-sauer), unl. in A., Ä. usw., etwas l. in Eg., Glycerin, ll. in HCl, Laugen, NH<sub>4</sub>OH u. Soda ohne Fällung des Sb. Die auf Ton lufttrockene Verb. hat die Zus. C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>O<sub>3</sub>Sb + 1/2 H<sub>2</sub>O, die bei 110° getrocknete die Zus. C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>O<sub>4</sub>Sb. Die wss. Lsg. gibt mit FeCl<sub>3</sub> schmutzig braune Färbung. Die Lsg. in NaOH liefert mit (CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> ein wenig Pyrogalloltrimethyläther, aber keinen Mono- oder Dimethyläther. Folglich sind die 3 OH-Gruppen mas-

kiert. Löst man die Verb. im N-Strom in NH<sub>4</sub>OH u. gibt Barytöslg. zu, so fällt ein weißes, amorphes *Ba-Salz* von der Zus. (C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>O<sub>4</sub>Sb)<sub>2</sub>Ba aus. Das spekt. Verf. von SHIBATA zeigte, daß sich das Komplexsalz bildet, wenn das molare Verhältnis von SbCl<sub>3</sub> zu Pyrogallol wie 1:1 ist. — Auf Grund sämtlicher Befunde erteilen Vff. dem sogen. Sb-Pyrogallat die Koordinationsformel I einer *Pyrogallomonohydroxoantimonigsäure*



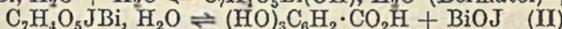
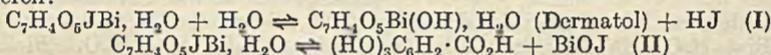
bzw. Formel I a. (J. pharmac. Soc. Japan 56. 40—42. Mai 1936. [Nach dtsh. Ausz. ref.]) LINDENBAUM.

**Seisi Takagi und Yuzo Nagase**, *Über die Konstitution des Antimonsubgallats*. Das sogen. *Sb-Subgallat* wird gewöhnlich als Phenolat oder carbonensaures Salz aufgefaßt. Vff. haben jedoch festgestellt, daß es dem Dermatol vollkommen analog ist. — Darst.: Lsg. von 10 g Brechweinstein in 200 ccm h. W. in Lsg. von 6 g Gallussäure in 100 ccm h. W. langsam eingerührt, Nd. mit h. W. gewaschen u. auf Ton an der Luft getrocknet. Weiß, feinkörnige Krystalle, etwas l. in W. (schwach lackmussauer), unl. in A., Ä. usw., etwas l. in Glycerin, ll. in HCl, Laugen, NH<sub>4</sub>OH u. Soda ohne Fällung des Sb. Die lufttrockene Verb. hat die Zus. C<sub>7</sub>H<sub>5</sub>O<sub>6</sub>Sb + 2 H<sub>2</sub>O, die bei 105° getrocknete die Zus. C<sub>7</sub>H<sub>5</sub>O<sub>6</sub>Sb. Die wss. Lsg. gibt mit FeCl<sub>3</sub> schmutzig grüne Färbung. Die Lsg. in NaOH liefert mit (CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> ein wenig Trimethyläthergallussäure, aber keinen Mono- oder Dimethyläther. Das in ammoniakal. Lsg. (vgl. vorst. Ref.) dargestellte *Ba-Salz* hat die Zus. (C<sub>7</sub>H<sub>5</sub>O<sub>6</sub>Sb)Ba + 3 H<sub>2</sub>O u. gibt die 3 H<sub>2</sub>O bei 105—110° ab. Das spekt. Verf. von SHIBATA zeigte, daß sich das Komplexsalz bildet, wenn das molare Verhältnis von SbCl<sub>3</sub> zu Gallussäure wie 1:1 ist. — Auf Grund dieser

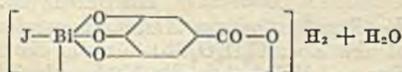


Befunde erteilen Vff. dem sogen. Sb-Subgallat die nebenst. Koordinationsformel einer *Gallomonohydroxoantimonigsäure*. (J. pharmac. Soc. Japan 56. 42—44. Mai 1936. [Nach dtsh. Ausz. ref.]) LINDENBAUM.

**Seisi Takagi und Yuzo Nagase**, *Über die Konstitution des Wismutoxyjodidgallats (Aiol)*. Dem *Bi-Oxyjodidgallat (Aiol)* wird in allen Pharmakopöen die Konst.-Formel (HO)<sub>5</sub>C<sub>6</sub>H<sub>2</sub>·CO·O·Bi(OH)J zugeschrieben, welche aber nicht zutreffen kann, da sich die Verb. in Alkalien ohne Abscheidung von Bi(OH)<sub>3</sub> löst. — Darst.: 55 g frisch gefälltes BiOJ, 20 g Gallussäure u. 50 ccm W. auf sd. W.-Bad rühren, bis die rote Farbe in dunkelgraugrün übergegangen ist, Prod. auf Ton leicht (ohne Reiben!) abpressen, im Exsiccator über H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> trocknen, mit absol. Ä. waschen u. wieder über H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> trocknen. Zus. C<sub>7</sub>H<sub>4</sub>O<sub>6</sub>JBi + H<sub>2</sub>O, übereinstimmend mit den Literaturangaben. Die über CaCl<sub>2</sub> getrocknete Substanz enthält 1 H<sub>2</sub>O mehr. Trocknet man weiter bei 100 bis 105°, so tritt gleichzeitig mit der W.-Abgabe Zers. ein, u. der J-Geh. nimmt ab. — Wird die Verb. mit viel W. längere Zeit im sd. W.-Bad erhitzt, so wird sie völlig hydrolysiert unter Bldg. von Dermatol, Gallussäure, HJ u. BiOJ. Nach den Analysenergebnissen ist die Hauptrk. nach Gleichung I u. die Nebenrk. nach Gleichung II zu formulieren:



Mit Gallussäure enthaltendem h. W. verläuft die Hydrolyse quantitativ nach Gleichung I. Wird die Verb. mit A., welcher etwas W. u. Ä. enthält, im SOXHLET-App. extrahiert, so färbt sich das Lösungsm. von gel. BiJ<sub>3</sub> blutrot. Diese Zers. geht wie folgt vor sich: 3 C<sub>7</sub>H<sub>4</sub>O<sub>5</sub>JBi, H<sub>2</sub>O + H<sub>2</sub>O = BiJ<sub>3</sub> + (HO)<sub>5</sub>C<sub>6</sub>H<sub>2</sub>·CO<sub>2</sub>H + 2 C<sub>7</sub>H<sub>4</sub>O<sub>5</sub>Bi(OH), H<sub>2</sub>O. — Aus sämtlichen Befunden folgt, daß das



sogen. Bi-Oxyjodidgallat dem Dermatol entspricht; man muß ihm daher nebenst. Koordinationsformel einer *Gallomonooxyjodobismutisäure* zuschreiben. (J. pharmac. Soc. Japan 56. 45—48. Mai 1936. Tokio, Univ. [Nach dtsh. Ausz. ref.]) LINDENBAUM.

**J. Juschtschenko**, *Die Synthese der aromatischen Azido-Nitroverbindungen mit einer Azidogruppe in der Seitenkette*. *p-Nitrobenzylazid*, NO<sub>2</sub>·C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>·CH<sub>2</sub>N<sub>3</sub>, hellgelbe Fl., Kp.<sub>2</sub> 144—148°, krystallisiert beim Abkühlen in Kältemischung; entsteht beim 8-std. Kochen von *p*-Nitrobenzylchlorid mit NaN<sub>3</sub> in absol. A. — *o-Nitrobenzylazid*, hellgelbe Fl. Kp.<sub>2</sub> 121—122°, schwacher arom. Geruch, wird durch 10-std. Kochen von *o*-Nitrobenzylchlorid mit NaN<sub>3</sub> in absol. A. erhalten. — *2,4-Dinitrobenzylazid*,

hellgelbe Krystalle, F. 46—47°, wird durch Schütteln von 2,4-Dinitrobenzyljodid mit AgN<sub>3</sub> in absol. Ä. erhalten. Die Substanzen reagieren mit konz. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> in der Kälte, mit verd. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> in der Wärme unter Abspaltung von N<sub>2</sub>, NH<sub>3</sub> u. entsprechendem Nitrobenzaldehyd. (Ukrain. Acad. Sci. Mem. Inst. Chem. [ukrain.: Ukrainka Akademiya Nauk. Sapisski Institutu Chemii] 2. 195—205. 1935.)

V. FÜNER.

**Kwang-Shih Chang und Peter P. T. Sah**, *Einige Derivate des p-Homosalicylaldehyds*. Vff. haben die folgenden Deriv. dargestellt (Krystalle, wenn nicht anders angegeben, aus A.): *Phenylhydrazon*, C<sub>14</sub>H<sub>14</sub>ON<sub>2</sub>, Nadeln, F. 148,5—149,5°. — *p-Tolylydrazon*, C<sub>15</sub>H<sub>16</sub>ON<sub>2</sub>, Nadeln, F. 153,5—155,5°. — *o-Tolylydrazon*, orangefelbe lange Prismen, F. 149—150°. — *β-Naphthylhydrazon*, C<sub>18</sub>H<sub>16</sub>ON<sub>2</sub>, lange Platten, F. 201,5 bis 202,5°. — *o-Nitrophenylhydrazon*, C<sub>14</sub>H<sub>13</sub>O<sub>2</sub>N<sub>3</sub>, orangefelbe Nadeln, F. 232—233°. — *2-Brom-4-methylphenylhydrazon*, C<sub>15</sub>H<sub>16</sub>ON<sub>2</sub>Br, Platten, F. 128—129°. — *3-Nitrobenzoylhydrazon*, C<sub>15</sub>H<sub>13</sub>O<sub>4</sub>N<sub>3</sub>, gelbe rhomb. Platten, F. 253—254° (unkorr.). — *4-Nitrobenzoylhydrazon*, grünlichgelbe Prismen, F. 269—270°. — *3,5-Dinitrobenzoylhydrazon*, C<sub>15</sub>H<sub>12</sub>O<sub>6</sub>N<sub>4</sub>, aus Essigester gelbe Prismen, F. 259,5—260,5°. — *p-Tolylysemicarbazon*, C<sub>16</sub>H<sub>17</sub>O<sub>2</sub>N<sub>3</sub>, Nadeln, F. 212—213°. — Entsprechende *o-Verb.*, Nadeln, F. 208—209°. — *p-Chlorbenzoylhydrazon*, C<sub>15</sub>H<sub>13</sub>O<sub>2</sub>N<sub>2</sub>Cl, Platten, F. 247—248° (Zers.). — *p-Brombenzoylhydrazon*, C<sub>15</sub>H<sub>13</sub>O<sub>2</sub>N<sub>2</sub>Br, Platten (aus Aceton), F. 246,5—247,5°. (J. Chin. chem. Soc. 4. 80—83. März 1936. National Tsing Hua Univ.)

PANGRITZ.

**Chung-Hsi Kao, Tuan-Ko Tao, Cheng-Heng Kao und Peter P. T. Sah**, *m-Brombenzhydrazid als Reagens zur Identifizierung von Aldehyden und Ketonen*. (Vgl. WANG, KAO, KAO u. SAH, C. 1936. I. 2924.) Die folgenden *m-Brombenzoylhydrazone* wurden dargestellt vom (Krystalle, wenn nicht anders angegeben, aus A.): *Acetaldehyd*, C<sub>9</sub>H<sub>9</sub>ON<sub>2</sub>Br, schmale Prismen, F. 160—161°. — *Propionaldehyd*, C<sub>10</sub>H<sub>11</sub>ON<sub>2</sub>Br, Prismen, F. 135—136°. — *n-Butyraldehyd*, C<sub>11</sub>H<sub>13</sub>ON<sub>2</sub>Br, schmale Prismen, F. 97—98°. — *n-Valeraldehyd*, C<sub>12</sub>H<sub>15</sub>ON<sub>2</sub>Br, Nadeln, F. 88—89°. — *n-Heptaldehyd*, C<sub>14</sub>H<sub>19</sub>ON<sub>2</sub>Br, schmale Prismen, F. 71—72°. — *Benzaldehyd*, C<sub>14</sub>H<sub>11</sub>ON<sub>2</sub>Br, Nadeln, F. 105—106°. — *m-Nitrobenzaldehyd*, C<sub>14</sub>H<sub>10</sub>O<sub>3</sub>N<sub>2</sub>Br, gelbe schmale Platten, F. 217 bis 218°. — *p-Nitrobenzaldehyd*, gelbe Platten, F. 240—241°. — *Furfurol*, C<sub>12</sub>H<sub>9</sub>O<sub>2</sub>N<sub>2</sub>Br, Nadeln, F. 197—198°. — *Salicylaldehyd*, C<sub>14</sub>H<sub>11</sub>O<sub>3</sub>N<sub>2</sub>Br, Prismen, F. 205,5—206,5°. — *p-Homosalicylaldehyd*, C<sub>15</sub>H<sub>13</sub>O<sub>2</sub>N<sub>2</sub>Br, Platten, F. 222—223°. — *Zimtaldehyd*, C<sub>16</sub>H<sub>13</sub>ON<sub>2</sub>Br, schmale Platten, F. 210—211°. — *Aceton*, C<sub>10</sub>H<sub>11</sub>ON<sub>2</sub>Br, schmale Platten oder Nadeln (aus Chlf.), F. 101—102°. — *Acetylaceton*, C<sub>12</sub>H<sub>13</sub>O<sub>2</sub>N<sub>2</sub>Br, schmale Prismen, F. 126—127°. — *Acetophenon*, C<sub>16</sub>H<sub>15</sub>ON<sub>2</sub>Br, lange Prismen, F. 162—163°. — *p-Methylacetophenon*, C<sub>16</sub>H<sub>15</sub>ON<sub>2</sub>Br, Prismen, F. 188—189°. — *p-Methoxyacetophenon*, C<sub>16</sub>H<sub>15</sub>O<sub>2</sub>N<sub>2</sub>Br, lange, schmale Prismen, F. 163—164°. — *Benzophenon*, C<sub>20</sub>H<sub>15</sub>ON<sub>2</sub>Br, rechteckige Platten, F. 128—129°. — *Lävulinsäure*, C<sub>12</sub>H<sub>13</sub>O<sub>3</sub>N<sub>2</sub>Br, Prismen (aus verd. A.), F. 155—156°. — *Lävulinsäurebenzylester*, C<sub>15</sub>H<sub>19</sub>O<sub>2</sub>N<sub>2</sub>Br, Prismen, F. 102—103°. (J. Chin. chem. Soc. 4. 69—74. März 1936. National Tsing Hua Univ.)

PANGRITZ.

**Kwang-Chün Meng und Peter P. T. Sah**, *Untersuchungen über Azide*. V. *3-Nitrobenzazid als Reagens zur Identifizierung von Aminen*. (IV. vgl. KAO, FANG u. SAH, C. 1935. II. 2205.) *3-Nitrobenzazid*, dargestellt aus 3-Nitrobenzhydrazid durch Einw. von HNO<sub>2</sub> in 90%ig. Ausbeute, schmale Platten, F. 71° (Zers.), ergibt mit den folgenden Aminen beim Erhitzen in trockenem Toluol nach dem von SAH u. MA (C. 1935. I. 885 u. früher) entwickelten Rk.-Mechanismus *3-Nitrophenylharnstoffe* (Krystalle, wenn nicht anders angegeben, aus Aceton): *Anilin*, C<sub>13</sub>H<sub>11</sub>O<sub>3</sub>N<sub>3</sub>, schmale Prismen aus A., F. 195—196°. — *o-Nitroanilin*, C<sub>13</sub>H<sub>10</sub>O<sub>5</sub>N<sub>4</sub>, gelbe Nadeln, F. 227 bis 228°. — *m-Verb.*, gelbe Prismen, F. 241—242°. — *p-Verb.*, gelbes Krystallpulver, F. 270—271°. — *p-Chloranilin*, C<sub>13</sub>H<sub>10</sub>O<sub>3</sub>N<sub>3</sub>Cl, lange Prismen aus A., F. 212—213°. — *p-Bromanilin*, C<sub>13</sub>H<sub>10</sub>O<sub>3</sub>N<sub>3</sub>Br, lange Stäbchen, F. 257°. — *Methylanilin*, C<sub>14</sub>H<sub>13</sub>O<sub>3</sub>N<sub>3</sub>, gelbe Nadeln, F. 230—231°. — *Athylanilin*, C<sub>15</sub>H<sub>15</sub>O<sub>3</sub>N<sub>3</sub>, hexagonale Prismen, F. 104 bis 105°. — *o-Toluidin*, C<sub>14</sub>H<sub>13</sub>O<sub>3</sub>N<sub>3</sub>, aus A. Nadeln, F. 214—215°. — Entsprechende *m-Verb.*, Stäbchen, F. 191—192°. — *p-Verb.*, Nadeln, F. 202—203°. — *Diphenylamin*, C<sub>19</sub>H<sub>15</sub>O<sub>3</sub>N<sub>3</sub>, grünlichgelbe Nadeln, F. 154—155°. — *m-Nitro-p-toluidin*, C<sub>14</sub>H<sub>12</sub>O<sub>5</sub>N<sub>4</sub>, orangefelbe Nadeln, F. 213—214°. — *α-Naphthylamin*, C<sub>17</sub>H<sub>13</sub>O<sub>3</sub>N<sub>3</sub>, Nadeln, F. 238 bis 239°. — *β-Naphthylamin*, lange Nadeln, F. 245—246°. — *Acetanilid*, C<sub>15</sub>H<sub>13</sub>O<sub>4</sub>N<sub>3</sub>, Krystallpulver, F. 135—136°. — *p-Bromacetanilid*, C<sub>15</sub>H<sub>12</sub>O<sub>4</sub>N<sub>3</sub>Br, Nadeln u. Stäbchen, F. 152°. — *Acet-o-toluidid*, C<sub>16</sub>H<sub>15</sub>O<sub>4</sub>N<sub>3</sub>, gelbe Prismen, F. 233—234°. — *Acet-p-toluidid*, gelbe lange Prismen, F. 241—242°. — *m-Brom-p-toluidin*, C<sub>14</sub>H<sub>12</sub>O<sub>3</sub>N<sub>3</sub>Br, kurze Nadeln u. schmale Platten, F. 192—193°. (J. Chin. chem. Soc. 4. 75—79. März 1936. National Tsing Hua Univ.)

PANGRITZ.

S. P. Joshi, A. P. Khanolkar und T. S. Wheeler, *Amidine*. I. Die Synthese symmetrischer und asymmetrischer Benzenyldiphenylamidine und neue Reaktionen der Amidine. Durch Rk. von Benzotrichlorid mit primären Arylaminen in Ggw. von Nitrobenzol wird eine Anzahl s-Benzyldiphenylamidine in guter Ausbeute dargestellt. Die Rk. verläuft vermutlich intermediär über ein Benzanilidimidochlorid. Nicht geeignet für die Synthese waren: m-Nitro-p-toluidin, o-Nitro-p-toluidin, p-Nitro-o-toluidin u. 2,4-Dinitroanilin. — Ferner wurde nach der Methode von HILL u. COX (vgl. C. 1927. I. 1003) eine Reihe unsymm. substituierter Benzenylamidine dargestellt. Die Amidine können teilweise mit  $\text{NaMnO}_4$  zu s-Diphenyldi-(phenyliminobenzyl)-hydrazin u. dessen Substitutionsprodd. oxydiert werden; einige kondensieren sich mit Chlorameisensäureäthylester zu den entsprechenden N-Carbäthoxyverb.

Versuche. Synthesymmetrische Benzenyldiphenylamidine. — s-Benzyldi-p-nitrophenylamidin,  $\text{C}_{15}\text{H}_{14}\text{O}_4\text{N}_4$ , aus Benzotrichlorid (I) u. p-Nitroanilin + Nitrobenzol bei 165°; Nd. in Pyridin lösen, mit W. fallen. Aus Aceton gelbe Kristalle, F. 190°. Ferner aus Benzo-p-nitroanilidimidochlorid, p-Nitroanilin u. Diäthylanilin bei 100°. Chlorhydrat,  $\text{C}_{15}\text{H}_{14}\text{O}_4\text{N}_4 \cdot \text{HCl}$ , sintert bei 265°. Acetylverb.,  $\text{C}_{21}\text{H}_{16}\text{O}_5\text{N}_4$ , aus A. F. 182—183°. N-Methylverb.,  $\text{C}_{20}\text{H}_{16}\text{O}_4\text{N}_4$ , aus dem Amidin u. Jodmethyl bei 120°. F. 188°. — s-Benzyldi-m-nitrophenylamidin,  $\text{C}_{15}\text{H}_{14}\text{O}_4\text{N}_4$ , wie oben; aus A. gelbe Nadeln, F. 147—148°. Chlorhydrat, sintert bei 275°. Sulfat,  $\text{C}_{15}\text{H}_{14}\text{O}_4\text{N}_4 \cdot \text{H}_2\text{SO}_4$ , F. 196°. Acetylverb., F. 135—136°. Benzoylverb.,  $\text{C}_{20}\text{H}_{18}\text{O}_5\text{N}_4$ , aus A., F. 195—196°. N-Methylderiv., aus A., F. 114—115°. — s-Benzyldi-m-tolylamidin,  $\text{C}_{21}\text{H}_{20}\text{N}_2$ , aus m-Toluidin, I u. Nitrobenzol. Aus A., F. 135°. N-Methylderiv.,  $\text{C}_{22}\text{H}_{22}\text{N}_2$ , aus A., F. 90°. — s-Benzyldi-p-chlorphenylamidin,  $\text{C}_{19}\text{H}_{14}\text{N}_2\text{Cl}_2$ , a) aus p-Chloranilin; b) aus Benzo-p-chloranilid,  $\text{PCl}_5$  u. p-Chloranilin; c) aus p-Chloranilin, Diäthylanilin u. Benzo-p-chloranilidimidochlorid (aus Benzo-p-chloranilid u. Thionylchlorid,  $\text{Kp.}_{5-6}$  180 bis 185°). Aus A., F. 143°. Amidin-Chlorhydrat,  $\text{C}_{19}\text{H}_{14}\text{N}_2\text{Cl}_2 \cdot \text{HCl}$ , Zers. 250°. Sulfat, F. 201°. Benzoylderiv.,  $\text{C}_{26}\text{H}_{18}\text{ON}_2\text{Cl}_2$ , aus A., F. 155—156°. Methylderiv.,  $\text{C}_{20}\text{H}_{16}\text{N}_2\text{Cl}_2$ , F. 153—154°. — s-Benzyldi-s-tribromphenylamidin,  $\text{C}_{19}\text{H}_{10}\text{N}_2\text{Br}_6$ , aus s-Tribromanilin. Aus Aceton u. Eg., F. 196—197°. Acetylverb.,  $\text{C}_{21}\text{H}_{12}\text{ON}_2\text{Br}_6$ , aus Aceton, F. 173—174°. Benzoylderiv.,  $\text{C}_{26}\text{H}_{14}\text{ON}_2\text{Br}_6$ , aus Eg., F. 235—237°. Methylderiv.,  $\text{C}_{20}\text{H}_{12}\text{N}_2\text{Br}_6$ , aus Aceton, F. 160—161°. — Benzenyl-N-p-chlorphenyl-N'-phenylamidin (II),  $\text{C}_{19}\text{H}_{15}\text{N}_2\text{Cl}_2$ , a) aus Anilin, p-Chloranilin, I u. Nitrobenzol; b) aus Benzo-p-chloranilid,  $\text{PCl}_5$  u. Anilin. Aus A., F. 120—122°. Das Amidin wurde ferner dargestellt aus Benzanilid mit p-Chloranilin u. aus Benzo-p-chloranilidimidochlorid mit Anilin u. Diäthylanilin. Chlorierung von s-Benzyldiphenylamidin in Chloroform mit Cl bei 0° in 12 Stdn. ergab ebenfalls II. — Benzenyl-N-p-chlorphenyl-N'-phenylamidin-Chlorhydrat,  $\text{C}_{19}\text{H}_{16}\text{N}_2\text{Cl}_2$ , aus A., F. 260—262°. Benzoylderiv.,  $\text{C}_{26}\text{H}_{19}\text{ON}_2\text{Cl}$ , F. 155—156°. — Synthese asymmetrischer Benzenyldiphenylamidine. Benzenyl-N-p-bromphenyl-N'-phenylamidin,  $\text{C}_{19}\text{H}_{15}\text{N}_2\text{Br}$ , aus Benzanilid u.  $\text{PCl}_5$  in Bzl., nach Beendigung der Rk. wird p-Bromanilin zugegeben, 4 Stdn. kochen. Aus A., F. 123°. Chlorhydrat,  $\text{C}_{19}\text{H}_{15}\text{N}_2\text{Br} \cdot \text{HCl}$ , sintert bei 265—266°. — Benzenyl-N-p-chlorphenyl-N'-p-methoxyphenylamidin,  $\text{C}_{20}\text{H}_{17}\text{ON}_2\text{Cl}$ , aus Benzo-p-anisid u. p-Chloranilin. F. 117—119°. Chlorhydrat,  $\text{C}_{20}\text{H}_{18}\text{ON}_2\text{Cl}_2$ , F. 260°. Pikrat,  $\text{C}_{26}\text{H}_{20}\text{O}_8\text{N}_5\text{Cl}$ , F. 165—166°. — Benzenyl-N-p-chlorphenyl-N'-p-äthoxyphenylamidin,  $\text{C}_{21}\text{H}_{19}\text{ON}_2\text{Cl}$ , aus Benzo-p-phenetidid u. p-Chloranilin, aus A., F. 95—98°. Chlorhydrat,  $\text{C}_{21}\text{H}_{20}\text{ON}_2\text{Cl}_2$ , F. 242 bis 244°. Pikrat,  $\text{C}_{27}\text{H}_{22}\text{O}_8\text{N}_5\text{Cl}$ , F. 147—148°. — Benzenyl-N-p-chlorphenyl-N'-p-tolylamidin,  $\text{C}_{20}\text{H}_{17}\text{N}_2\text{Cl}$ , aus Benzo-p-toluidid u. p-Chloranilin, F. 134°. Chlorhydrat,  $\text{C}_{20}\text{H}_{18}\text{N}_2\text{Cl}_2$ , F. 283° (Zers.). Pikrat,  $\text{C}_{26}\text{H}_{20}\text{N}_5\text{O}_2\text{Cl}$ , aus A., F. 189—190°. — Benzenyl-N-p-nitrophenyl-N'-m-nitrophenylamidin,  $\text{C}_{19}\text{H}_{14}\text{O}_4\text{N}_4$ , aus Benzo-m-nitroanilid u. p-Nitroanilin, F. 170°. Chlorhydrat,  $\text{C}_{19}\text{H}_{15}\text{O}_4\text{N}_4\text{Cl}$ , sintert bei 238°. — Benzenyl-N-p-nitrophenyl-N'-p-tolylamidin,  $\text{C}_{20}\text{H}_{17}\text{O}_2\text{N}_3$ , aus Benzo-p-toluidid u. p-Nitranilin, F. 159—160°. Chlorhydrat,  $\text{C}_{21}\text{H}_{19}\text{O}_2\text{N}_3\text{Cl}$ , F. 258°. — Benzenyl-N-p-nitrophenyl-N'-m-4-xylylamidin,  $\text{C}_{21}\text{H}_{19}\text{O}_2\text{N}_3$ , aus Benzo-m-xylylid u. p-Nitranilin, F. 143—144°. Chlorhydrat,  $\text{C}_{21}\text{H}_{20}\text{O}_2\text{N}_3\text{Cl}$ , sintert bei 237°. — Benzenyl-N-p-chlorphenyl-N'-p-nitrophenylamidin,  $\text{C}_{19}\text{H}_{14}\text{O}_2\text{N}_3\text{Cl}$ , aus Benzo-p-chloranilid u. p-Nitroanilin. F. 174—175°. Chlorhydrat,  $\text{C}_{19}\text{H}_{15}\text{O}_2\text{N}_3\text{Cl}_2$ , sintert bei 272°. — Benzenyl-N'-p-bromphenyl-N'-p-nitrophenylamidin,  $\text{C}_{19}\text{H}_{14}\text{O}_2\text{N}_3\text{Br}$ , aus Benzo-p-nitranilid u. p-Bromanilin, F. 170—171°. Chlorhydrat,  $\text{C}_{19}\text{H}_{15}\text{O}_2\text{N}_3\text{BrCl}$ , sintert bei 270°. — p-Nitrobenzenyl-N'-p-nitrophenyl-N'-phenylamidin,  $\text{C}_{19}\text{H}_{14}\text{O}_4\text{N}_4$ , aus p-Nitrobenzanilid u. p-Nitranilin, aus A.-Aceton, F. 223°. Chlorhydrat,  $\text{C}_{19}\text{H}_{15}\text{O}_4\text{N}_4\text{Cl}$ , sintert bei 250°. — Benzenyl-N-p-chlorphenyl-N'-phenyl-N-methylamidin,  $\text{C}_{20}\text{H}_{17}\text{N}_2\text{Cl}$ , a) durch Methylierung von vorigem mit  $\text{JCH}_3$  bei 105°

in 6 Stdn.; b) aus p-Chlormethylanilin u. Benzanilidimidochlorid in Ggw. von Diäthylanilin. Aus A. Nadeln, F. 112°. *Chlorhydrat*, C<sub>20</sub>H<sub>16</sub>N<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, aus A., F. 226°. *Pikrat*, C<sub>26</sub>H<sub>20</sub>O<sub>7</sub>N<sub>5</sub>Cl, aus A., F. 157—158°. — *Benzenyl-N'-p-chlorphenyl-N-phenyl-N-methylamidin*, C<sub>20</sub>H<sub>17</sub>N<sub>2</sub>Cl, a) als Nebenprod. bei vorigem (Acetonextrakt mit NH<sub>3</sub> fällen); b) aus Methylanilin u. Benzo-p-chloranilidimidochlorid in Ggw. von Diäthylanilin. Aus A. hexagonale Plättchen, F. 102°. *Pikrat*, F. 150—151°. — *Benzenyl-N-p-bromphenyl-N'-phenyl-N-methylamidin*, C<sub>20</sub>H<sub>17</sub>N<sub>2</sub>Br; a) durch Methylierung von Benzenyl-N-p-bromphenyl-N'-phenylamidin; b) aus p-Brommethylanilin u. Benzanilidimidochlorid; Nadeln, F. 123—124°. *Pikrat*, C<sub>29</sub>H<sub>20</sub>O<sub>7</sub>N<sub>5</sub>Br, aus A., F. 179—180°. — *Benzenyl-N'-p-bromphenyl-N-phenyl-N-methylamidin*; a) als Nebenprod. aus vorigem; b) aus Methylanilin u. Benzo-p-bromanilidimidochlorid, F. 120—121°. *Pikrat*, F. 158—159°. — Oxydation der Amidine. *s-Diphenyldi-(phenyliminobenzyl)-hydrazin*, C<sub>36</sub>H<sub>30</sub>N<sub>4</sub>, aus s-Benzenyldiphenylamidin in H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> u. NaMnO<sub>4</sub>. Alkal. machen; Nd. mit Acton extrahieren; F. 112°. — *s-Di-p-nitrophenyldi-(p-nitrophenyliminobenzyl)-hydrazin*, C<sub>36</sub>H<sub>20</sub>O<sub>8</sub>N<sub>8</sub>, analog dem vorigen; aus A.-Aceton, F. 236°. — *s-Di-m-nitrophenyldi-(m-nitrophenyliminobenzyl)-hydrazin*, aus A.-Aceton, F. 262—264°. — Kondensation von Amidinen mit Chlorameisensäureester. *N-Carbäthoxy-s-benzenyldi-m-nitrophenylamidin*, C<sub>22</sub>H<sub>18</sub>O<sub>6</sub>N<sub>4</sub>, aus Benzenyldi-m-nitrophenylamidin u. Chlorameisensäureester in Bzl. mit Natriumbicarbonat bei Zimmertemp. in 12 Stdn., oder aus Phosgen u. dem Amidin in Toluol, mit A. aufarbeiten, F. 153°. — *N-Carbäthoxy-s-benzenyldi-p-nitrophenylamidin*, F. 169—170°. — *N-Carbäthoxy-s-benzenyldi-m-tolylamidin*, C<sub>24</sub>H<sub>24</sub>O<sub>2</sub>N<sub>2</sub>, aus A., F. 94—95°. — *N-Carbäthoxy-s-benzenyldi-p-chlorphenylamidin*, C<sub>22</sub>H<sub>18</sub>O<sub>2</sub>N<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, aus A., F. 118—119°. (J. chem. Soc. London 1936. 793—97. Juni. Bombay, Royal Inst. of Science.) HÄNEL.

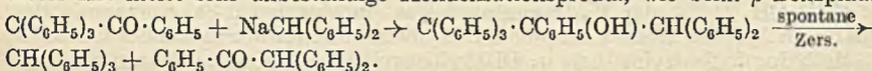
J. I. Denisenko, *Phenylcyclopentylmethan* und *Cyclohexylcyclopentylmethan* und ihr Verhalten bei der Hydrierungskatalyse. (Mitgeteilt von N. D. Zelinsky.) (Vgl. C. 1936. II. 1151.) In Fortsetzung seiner Unterss. hat Vf. das *Phenylcyclopentylmethan*, C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>·CH<sub>2</sub>·C<sub>5</sub>H<sub>9</sub>, der Hydrierungskatalyse unterworfen. Bei Sprengung des 5-Ringes durch 2 H sind theoret. 3 isomere Hexylbenzole zu erwarten, nämlich n-Hexylbenzol, Methylpropylbenzylmethan u. Diäthylbenzylmethan. Diese scheinen wirklich gebildet zu werden. Unter leichter Aufnahme von 2 H resultiert ein an n-Hexylbenzol reiches Katalysat. — Die Hydrierungskatalyse des *Cyclohexylcyclopentylmethans* führt zu denselben Prodd., indem gleichzeitig mit der Sprengung des 5-Ringes durch 2 H das C<sub>6</sub>H<sub>11</sub> zu C<sub>6</sub>H<sub>5</sub> dehydriert wird.

Versuche. *1-Benzylcyclopentanol-(I)*, C<sub>12</sub>H<sub>16</sub>O. Aus Cyclopentanon u. C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>·CH<sub>2</sub>·MgCl. Angenehm riechendes Öl, Kp.<sub>11</sub> 129—130°, D.<sub>4</sub><sup>19</sup> 1,0218, n<sub>D</sub><sup>19</sup> = 1,5340, M<sub>p</sub> = 53,54 (ber. 53,34). — *Phenyl-Δ<sup>1</sup>-cyclopentylmethan*, C<sub>12</sub>H<sub>14</sub>. Aus vorigem mit wasserfreier Oxalsäure. Kp.<sub>10</sub> 120—122°, D.<sub>17</sub><sup>15</sup><sub>4</sub> 0,9773, n<sub>D</sub><sup>17</sup><sub>5</sub> = 1,5510, M<sub>p</sub> = 51,57 (ber. 51,34). — *Phenylcyclopentylmethan*, C<sub>12</sub>H<sub>16</sub>. Durch Hydriren des vorigen in A. mit Pt. Kp.<sub>750</sub> 234—236°, D.<sub>4</sub><sup>21</sup> 0,9283, n<sub>D</sub><sup>21</sup> = 1,5170, M<sub>p</sub> = 52,12 (ber. 51,82). — *Cyclohexylcyclopentylmethan*, C<sub>12</sub>H<sub>22</sub>. Voriges 2-mal durch ein mit 12%/ig. Pt-Kohle beschicktes Rohr im schwachen H-Strom bei 190—200° geleitet, 2 Tropfen je Min. Kp.<sub>750</sub> 224—226°, D.<sub>4</sub><sup>23</sup> 0,8721, n<sub>D</sub><sup>23</sup> = 1,4671, M<sub>p</sub> = 52,81 (ber. 53,22). — *Phenylcyclopentylmethan* wurde im schwachen H-Strom 2-mal über 12%/ig. Pt-Kohle bei 300—310° geleitet, 3 Tropfen je Min., u. lieferte ein gesätt. Prod. von Kp.<sub>750</sub> 205 bis 222°, D.<sub>4</sub><sup>20</sup> 0,8783, n<sub>D</sub><sup>20</sup><sub>5</sub> = 1,4970. Daraus durch Fraktionieren ein KW-stoff C<sub>12</sub>H<sub>18</sub> von Kp.<sub>750</sub> 218—220°, D.<sub>4</sub><sup>20</sup> 0,8681, n<sub>D</sub><sup>20</sup> = 1,4940. Konstanten des n-Hexylbenzols: Kp.<sub>219</sub> 220°, D.<sub>4</sub><sup>20</sup> 0,8613, n<sub>D</sub><sup>20</sup> = 1,4900. — *Cyclohexylcyclopentylmethan* lieferte nach 3-maligem Durchleiten ein Katalysat von n<sub>D</sub><sup>20</sup> = 1,4990 u. weiter eine Fraktion von Kp.<sub>750</sub> 218—221°, D.<sub>4</sub><sup>19</sup> 0,8712, n<sub>D</sub><sup>19</sup> = 1,4960. (Ber. dtsh. chem. Ges. 69. 1668—70. 8/7. 1936. Akad. d. Wiss. d. U. d. S. S. R.) LINDENBAUM.

Tenney L. Davis und Robert Heggie, *Asymmetrische Synthese*. II. *Addition von Chlor an Trinitrostilben*. (I. vgl. C. 1936. I. 764.) In Fortsetzung früherer Verss. fanden Vf., daß sich Br<sub>2</sub> mit *Trinitrostilben* bei Bestrahlung mit zirkular polarisiertem Licht von 5890—5896 Å nicht unter Bldg. eines opt.-akt. Prod. verbindet. Addition von Cl<sub>2</sub> an *Trinitrostilben* in Nitrobenzollsg. bei Bestrahlung mit zirkular polarisiertem Licht von 3600—4500 Å führte zu einem opt.-akt. Prod. Die beobachtete opt. Aktivität war ungefähr die gleiche wie bei den Verss. mit Br<sub>2</sub> (vgl. I. Mitt.), woraus hervorgeht, daß die größere Quantenausbeute der Rk. mit Cl<sub>2</sub> den Vorteil zunichte macht, der durch die geringere Absorption von Cl<sub>2</sub> gegenüber Br<sub>2</sub> besteht. Die Rk. mit Cl<sub>2</sub> verläuft viel schneller, als die mit Br<sub>2</sub>, so daß bereits nach 45 Min. maximale Drehungen

erhalten wurden. Längere Bestrahlung mit dem polarisierten Licht bewirkte ein allmähliches Verschwinden der opt. Aktivität. Bei 5890 Å betrug die beobachtete maximale Drehung 0,034° u. bei 5461 Å 0,050°. Best. der Absorptionsspektren von Nitrobenzol, Trinitrostilben (in Nitrobenzol), von Trinitrostilben sowie dessen Dichlorid u. Dibromid (in Eg.) u. ferner der Durchlässigkeit der verwendeten Kobaltblauglasplatte ergab, daß von den wichtigen Hg-Linien nur die bei 4341, 4348 u. 4360 Å sowohl vom Co-Glas, als auch vom Nitrobenzol durchgelassen werden, aber auch diese nur zu 7, 8 u. 8,5%. Da sowohl das Dichlorid, als auch das Dibromid des Trinitrostilbens in diesem Gebiet nicht absorbieren, so folgt daraus, daß die beobachtete opt. Aktivität nicht durch deren asymm. Zers. hervorgerufen worden sein kann. Trinitrostilbendichlorid zers. sich wie das Dibromid schneller im Licht, als im Dunkeln unter Abspaltung von Halogen. Zur Darst. von *Trinitrostilbendichlorid*, C<sub>14</sub>H<sub>9</sub>O<sub>6</sub>N<sub>3</sub>Cl<sub>2</sub>, wurde Trinitrostilben in einer benzol. Cl<sub>2</sub>-Lsg. gel. u. 2 Tage mit einer 250-Wattlampe bestrahlt; aus Eg. weiße Krystalle, F. 185,5—186,5°, korr. (geringe Zers.). (J. Amer. chem. Soc. 57. 1622—24. 1935. Cambridge, Massachusetts, Inst. of Technology.) CORTE.

**Ernst Bergmann**, *Synthetische Experimente mit Benzhydrylnatrium*. (Unter Mitarbeit von **Alfred von Christiani**.) Systemat. Unters. der Anwendbarkeit des Benzhydrylnatriums (I) für präparative Zwecke (vgl. hierzu BERGMANN u. UKAI, C. 1933. I. 1436; BERGMANN u. WAGENBERG, C. 1930. II. 3147). Im Gegensatz zu Triphenylmethylnatrium neigt I nicht so sehr zu Enolisierungsrrk. mit Carbonylverb. Mit Phenylpropionsäureäthylester reagiert I wie mit einem gesätt. Ester, denn das Rk.-Prod. (II) wird von CH<sub>3</sub>·COCl angegriffen, was nicht der Fall sein dürfte, wenn es die Zus. CH(C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>·CC<sub>6</sub>H<sub>5</sub>:CH·CO·CH(C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub> hätte. Mit enolisierbaren Estern reagiert I bis zu einem gewissen Grade n. (vgl. die Rk. mit α-Brompropionsäureäthylester); im Falle des Fluoren-9-carbonsäureäthylesters z. B. herrscht jedoch die Enolk. vor. Die Rkk. mit I führen zu hoch phenylierten Verb., jedoch ergeben extreme Rkk. dieser Art meist sehr unbeständige Kondensationsprodd., wie beim β-Benzpinakolin:



Mit I wurden reagieren gelassen: β-Phenyläthylchlorid → (Rk.-Prod.?) C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>·CH<sub>2</sub>·CH<sub>2</sub>·CH(C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>, aus CH<sub>3</sub>OH Nadeln, F. 47°. — α-Phenyläthylchlorid → CH<sub>3</sub>·CH(C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)·CH(C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>, aus CH<sub>3</sub>OH, F. 76°. — Chlordimethyläther → CH<sub>3</sub>·O·CH<sub>2</sub>·CH(C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>, Kp.<sub>19</sub> 198°. — Formaldehyd → OH·CH<sub>2</sub>·CH(C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>, aus Pae., F. 59—60°. — Benzaldehyd → OH·CH(C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)·CH(C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>, aus A. oder Bzl. Nadeln, F. 88—89°. — Aceton sowie Dibenzylketon → CH<sub>2</sub>·(C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>. — Benzil → Tetraphenyläthan u. Benzoin. — β-Benzpinakolin (vgl. oben) → C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>·CO·CH(C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub> + CH(C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)<sub>3</sub>. — Benzoinäthyläther → C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>·CH(OCC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)·C(OH)(C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)·CH(C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>, aus A. rhomb. Krystalle, F. 140°. — Benzylidenacetophenonoxyd → C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>·CH—CH·C(OH)(C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)·CH(C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>, aus

Propylalkohol Nadeln, F. 179—180°. — p-Chlorbenzophenon → Cl·C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>·C(OH)(C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)·CH(C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>, aus Propylalkohol, F. 176—178° (Dehydratation mit sd. Acetylchlorid ergibt p-Chlortetraphenyläthylen, aus Propylalkohol Nadeln vom F. 166—167°). — p,p'-Dichlorbenzophenon → (C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>Cl)<sub>2</sub>·C(OH)·CH(C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>, aus Pae. Nadeln, F. 183 bis 184°. — p,p'-Dibrombenzophenon → (C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>Br)<sub>2</sub>·C(OH)·CH(C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>, aus Propylalkohol Nadeln, F. 197° (Dehydratation wie oben ergibt p,p'-Dibromtetraphenyläthylen, Nadeln, F. 205°). — p-Methoxybenzophenon → CH<sub>3</sub>O·C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>·C(OH)(C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)·CH(C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>, aus Propylalkohol; p-Methoxytetraphenyläthylen, C<sub>27</sub>H<sub>22</sub>O, bildet Nadeln vom F. 131 bis 132°. — Benzylidenacetone → (C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>CH·CH(C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)·CH<sub>2</sub>·CO·CH<sub>3</sub> [u. CH<sub>2</sub>(C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>], aus Isopropylalkohol Nadeln, F. 137°. — Benzylidenacetophenon → (C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>CH·CH(C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)·CH<sub>2</sub>·CO·C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>, aus Essigsäure Nadeln, F. 182—184° (keine Rk. mit Br.). — p-Methoxybenzylidenacetophenon → CH<sub>3</sub>O·C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>·CH(CH<sub>2</sub>·CO·C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)[CH(C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>], aus Propylalkohol, F. 146—148°. — *Cinnamylidenacetophenon* → C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>·CH(C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)·CH·CH·(CH<sub>2</sub>·CO·C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)[CH(C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>], aus Essigsäure oder Propylalkohol Nadeln, F. 151—152°, addiert Br, ist beständig gegen kochendes Acetylchlorid. — Benzophenonphenylmethylhydrazon → (C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>CH·C(C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>·NH·N(CH<sub>3</sub>)(C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>), aus Bzl. starke gelbe Prismen, F. 149—151°. — Benzoensäurebenzylester bzw. Benzonitril → C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>·CO·CH(C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>, F. 135°. — o-Methoxybenzoesäureäthylester → CH<sub>3</sub>O·C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>·CO·CH(C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>, aus CH<sub>3</sub>OH Nadeln, F. 86—87°. — o-Fluorbenzoesäuremethylester → C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>F·CO·CH(C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>, aus Pae. diamantförmige Prismen, F. 84—85°. — Phenylpropionsäureäthylester → C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>·C : C·C[CH(C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>]<sub>2</sub>·OH (II), aus Amylalkohol lanzettförmige Kry-

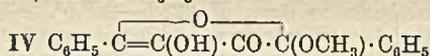
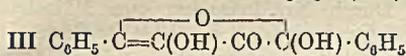
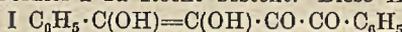
stalle, F. 178—179°; addieren 1 Mol Br. — Fluoren-9-carbonsäureäthylester bzw. Acetylchlorid bzw. Phenylacetylchlorid  $\rightarrow$   $CH_2(C_6H_5)_2$ . —  $\alpha$ -Brompropionsäureäthylester  $\rightarrow$   $(C_6H_5)_2CH \cdot CH(CH_3) \cdot CO \cdot CH(C_6H_5)_2$ , aus Isopropylalkohol oder Petroleum Nadeln, F. 130—131° u. (nach Hydrolyse)  $(C_6H_5)_2CH \cdot CH(CH_3) \cdot COOH$ , aus 25°/oig. Essigsäure Blättchen, F. 160—161°. — Isobuttersäureäthylester  $\rightarrow$   $[CH_2(C_6H_5)_2 \cdot u.] (CH_3)_2 \cdot CH \cdot CO \cdot CH(C_6H_5)_2$ , aus PAe. Nadeln, F. 75—76°. —  $\alpha$ -Benzylpropionsäureäthylester  $\rightarrow$   $C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CH(CH_3) \cdot CO \cdot CH(C_6H_5)_2$  [neben  $CH_2(C_6H_5)_2$ ], Kp.<sub>16</sub> 250 bis 252°. — Dibenzylsiggsäureäthylester  $\rightarrow$   $(C_6H_5 \cdot CH_2)_2 \cdot CH \cdot CO \cdot CH(C_6H_5)_2$  [neben  $CH_2(C_6H_5)_2$ ], aus  $CH_3OH$  prismat. Platten, F. 107—108°. — Zimtsäuremethylester  $\rightarrow$   $(C_6H_5)_2CH \cdot CH(C_6H_5) \cdot CH_2 \cdot COOCH_3$ , aus  $CH_3OH$  oder Petroleum Prismen, F. 126 bis 127°. (J. chem. Soc. London 1936. 412—13. April. Rehovoth [Palästina], Daniel Sieff Research Inst.)

PANGRITZ.

**Tsi-Yu Kao und Chi-Kiek Chang, Dimesityldiketone und ihre Derivate.** III. 1,7-Dimesityl-1,7-heptandion und 2,6-Dibrom-1,7-dimesityl-1,7-heptandion. (II. vgl. C. 1936. I. 4899.) Nach der l. c. beschriebenen Methode wurde aus Pimelinsäure das 1,7-Dimesityl-1,7-heptandion,  $C_{25}H_{32}O_2$ , synthetisiert, F. 72—73,5°; Ausbeute 50°/o der Theorie. Bei Bromierung entstand das 2,6-Dibrom-1,7-dimesityl-1,7-heptandion,  $C_{25}H_{30}O_2Br_2$ , F. 132—134°; Ausbeute 70°/o der Theorie. (J. Chin. chem. Soc. 4. 103 bis 104. März 1936. National Central Univ.)

PANGRITZ.

**P. Karrer und F. Litwan, Zur Frage der Konstitution des Benzoylformoins.** Aus der Tatsache, daß Benzoylformoine in saurer Lsg. mit Jod oxydierbar sind, haben KARRER, v. SEGESSER u. MUSANTE (C. 1935. I. 3541. II. 3503) die Endiolform I in Betracht gezogen. Da sich die entsprechenden Monoalkyläther (IV, als Cyclohalb-acetal, entsprechend einem Vorschlag von BLATT, C. 1935. II. 1875) nicht mit Jod titrieren lassen (in saurer Lsg.), ist eine analoge Formulierung der Benzoylformoine (III, nach SCHOLL u. WALLENSTEIN, C. 1936. I. 3506) für den Oxydationsvorgang nicht möglich, so daß Formel I zu Recht besteht. Diese Endiolform I, die für die



Jodoxydation verantwortlich ist, steht im Gleichgewicht mit Formel III, welche nach neueren Befunden — besonders in alkoh. Lsg. — die bevorzugte Form darstellt. (Helv. chim. Acta 19. 829—31. 1/7. 1936. Zürich, Chem. Inst. d. Univ.)

VETTER.

**M. Dominikiewicz und M. Kijewska, Auf dem Wege zur Darstellung des doppelten Sacharins.** (Über einige Derivate des *m,m'*-Ditolyls). Durch Tetrazotieren von Tolidin u. Einw. von  $SO_2$  in Ggw. von Cu-Pulver auf die Tetrazoniumverb. nach GATTERMANN (Ber. dtsh. chem. Ges. 32. 1140 [1899]) wurde mit guter Ausbeute 3,3'-Ditolyl-4,4'-disulfonsäure (I) erhalten. Die Umwandlung der Verb. in die entsprechende Disulfonsäure gelang mit  $KMnO_4$  in alkal. Lsg. (in Ggw. von  $K_2CO_3$ ) ohne Substanzverlust. Mit  $PCl_5$  konnte die Disulfonsäure in das Disulfochlorid u. dieses mit  $(NH_4)_2CO_3$  in das Diamid verwandelt werden. Die

weitere Oxydation des Amids zur Dicarbonsäure, zwecks Darst. des Saccharinanalogs, gelang nicht.

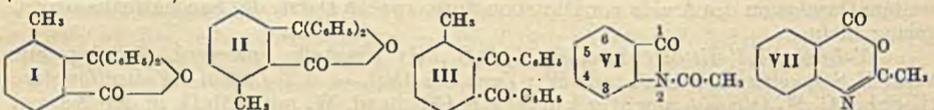
3,3'-Ditolyl-4,4'-disulfonsäure,  $C_{14}H_{14}O_4S_2$ , (I) Krystalle aus verd. Sodalsg. mit verd.  $H_2SO_4$  oder auch h. A. mit W.; Zers. bei 150°. — 3,3'-Ditolyl-4,4'-disulfonsäure (K-Salz),  $C_{14}H_{12}O_6S_2K_2$ , aus 31 g I u. 30 g  $K_2CO_3$  in sd. W. mit  $KMnO_4$  in der Wärme. Rhomb. Platten; schm. nicht oberhalb 300°. Disulfochlorid,  $C_{14}H_{12}O_4S_2Cl_2$ ; Nadeln, F. 164—166°. Diamid,  $C_{14}H_{10}O_4N_2S_2$ , aus dem Sulfochlorid mit  $(NH_4)_2CO_3$  bei 150°. Nadeln aus wss. A., verharzt bei 230—240°. (Arch. Chemij Farmacij 3. 27—33. 1936.)

SCHÖNFELD.

**Mosuke Hayashi, Sinzô Turuoka, Jkuo Morikawa und Hirochika Namikawa, Untersuchungen über die Derivate von Benzoylbenzoesäuren.** (Vgl. C. 1930. II. 1699 u. früher.) I. Durch Kondensation von 3-Methylphthalsäureanhydrid mit Bzl. wurden erhalten: eine in Soda unl. Verb.  $C_{21}H_{10}O_2$ , welche die Konst. I, II oder III besitzen kann, u. 2 Benzoyltolylsäuren von FF. 171—172° (IV) u. 126,5—127,5° (V), welche durch k. konz.  $H_2SO_4$  nicht verändert wurden. Wurde aber IV mit 100°/oig.  $H_2SO_4$  auf 100—105° erhitzt, so erfolgte eine Isomerisierung, u. aus dem in  $NH_4OH$  l. Anteil wurde V erhalten. Durch  $KMnO_4$  wurde IV zur Benzophenon-2,6- u. V zur Benzophenon-2,3-dicarbonsäure oxydiert; diese Säuren sind lange bekannt. IV ist folglich

2-Benzoyl-3-methylbenzoesäure, u. V ist 2-Benzoyl-6-methylbenzoesäure. — Nimmt man an, daß das Gleichgewicht von 3- u. 6-Isomerem in konz. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> in den Fällen der IV u. der Halogenoxybenzoyltoluylsäuren (vgl. die früheren Mitt.) annähernd dasselbe ist, so ergeben sich für die letzteren folgende Konst.-Formeln: 2-[5'-Chlor-2'-oxybenzoyl]-3-methylbenzoesäure, F. 238—239°. 6-methylbenzoesäure, F. 171—171,5°. 2-[5'-Brom-2'-oxybenzoyl]-3-methylbenzoesäure, F. 246—246,5°. 6-methylbenzoesäure, F. 163,5 bis 164°. 2-[3'-Chlor-4'-oxybenzoyl]-3-methylbenzoesäure, F. 198—199°. 6-methylbenzoesäure, F. 188,5—189°. 2-[4'-Chlor-2'-oxybenzoyl]-3-methylbenzoesäure, F. 219,5—220,5°. 6-methylbenzoesäure, F. 177,5—178°. 2-[2'-Chlor-4'-oxybenzoyl]-3-methylbenzoesäure, F. 218—218,5°. 6-methylbenzoesäure, F. 201—202°. — II. Ein von Vff. dargestellter 3-Methylphthalsäuremonomethylester lieferte, mit KMnO<sub>4</sub> oxydiert, einen Benzol-1,2,3-tricarbonsäuremonomethylester von F. 193—194° (Zers.), verschieden vom bekannten 2-Methylester. Ferner lieferte das Chlorid obigen Esters durch Kondensation mit Bzl. die Säure IV u. die Verb. I, II oder III. Der Ester ist also höchstwahrscheinlich 3-Methylphthalsäure-1-methylester. Dasselbe gilt für den analogen Äthylester. Das Chlorid des 4-Methylphthalsäuremonomethylesters lieferte, mit Bzl. kondensiert, 2-Benzoyl-5-methylbenzoesäure (über diese vgl. unten). Der Ester dürfte also 4-Methylphthalsäure-2-methylester sein.

III. Um die Konstst. der Benzoyltoluylsäuren zu beweisen, haben Vff. die verschiedenen Methyl-2-acetylanthranile (nach VI) dargestellt, welche aber vielleicht Benzometoxazine (nach VII) sind, u. mit Bzl. + AlCl<sub>3</sub> kondensiert. Die Resultate waren aber nicht befriedigend, da die Ausbeuten an o-Aminobenzophenonen sehr gering waren. Bekannt ist das 2-Amino-5-methylbenzophenon. Die aus demselben auf dem Diazowege erhaltene 2-Benzoyl-4-methylbenzoesäure, F. 149—150°, erwies sich als ident. mit der früher (C. 1930. II. 1697) dargestellten 2-Benzoylmethylbenzoesäure von F. 150—150,5°. Die Säure vom F. 145—145,5° (l. c.) muß also 2-Benzoyl-5-methylbenzoesäure sein. Analog ergeben sich für die anderen, l. c. beschriebenen Säuren folgende Konstst.: 2-[5'-Chlor-2'-oxybenzoyl]-4-methylbenzoesäure, F. 239,5—240,5°; 5-methylbenzoesäure, F. 227,5—228,5°. — IV. Durch Kondensation von 3-Methylphthalsäureanhydrid mit Phenol wurden 2-[2'-Oxybenzoyl]- u. 2-[4'-Oxybenzoyl]-3-methylbenzoesäure erhalten, welche durch H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> zu 2-[2'-Oxybenzoyl]- u. 2-[4'-Oxybenzoyl]-6-methylbenzoesäure isomerisiert wurden. Die Konstst. ergeben sich aus dem Vergleich der Absorptionsbanden mit denen der 2-[2'-Oxybenzoyl]- u. 2-[4'-Oxybenzoyl]-benzoesäure (diese vgl. ULLMANN u. SCHMIDT, C. 1920. I. 528) u. aus der Analogie mit IV u. V. — V. Die aus 3-Methylphthalsäureanhydrid u. Chlorbenzol erhaltene Säure wird als 2-[4'-Chlorbenzoyl]-3-methylbenzoesäure angesehen. Eine Isomerisierung derselben durch H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> konnte nicht festgestellt werden. — VI. Durch Kondensation des 3-Nitrophthalsäureanhydrids mit Bzl. entstand nur ein Prod., welches auch durch Kondensation des 3-Nitrophthalsäure-1-methylester-2-chlorids mit Bzl. erhalten wurde u. also wohl 2-Benzoyl-3-nitrobenzoesäure ist. Die Kondensation des 3-Nitrophthalsäure-2-methylester-1-chlorids ergab hauptsächlich 2-Benzoyl-6-nitrobenzoesäure u. daneben etwas 3-Nitroisomers. Diese Resultate stimmen mit den Angaben von LAWRENCE (C. 1921. I. 82) nicht überein.



Versuche. 3-Methylphthalsäureanhydrid in Bzl. gel., allmählich AlCl<sub>3</sub> eingerührt, langsam erwärmt, bis zur beendeten HCl-Entw. gekocht, mit Sodalsg. behandelt. Darin unl. Anteil lieferte Verb. C<sub>22</sub>H<sub>18</sub>O<sub>2</sub> (I, II oder III), aus A. Nadeln, F. 116—117°, unl. in verd. Lauge; H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>-Lsg. hellgelb. Der in Soda l. Anteil wurde aus Eg. fraktioniert kristallisiert. Zuerst 2-Benzoyl-3-methylbenzoesäure (IV), C<sub>15</sub>H<sub>12</sub>O<sub>2</sub>, aus Eg. Krystalle, F. 171—172°; H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>-Lsg. hellgelb; Methylester, F. 106,5—107,5°. Dann 2-Benzoyl-6-methylbenzoesäure (V), C<sub>15</sub>H<sub>12</sub>O<sub>2</sub>, aus Eg. Krystalle, F. 126,5—127,5°; Methylester, F. 122,5—123°. — Benzophenon-2,6-dicarbonssäure, C<sub>15</sub>H<sub>10</sub>O<sub>5</sub>. Durch längeres Kochen der IV mit 1/10 g. KMnO<sub>4</sub>-Lsg. Aus Eg., F. 255—256°. — Benzophenon-2,3-dicarbonssäure, C<sub>15</sub>H<sub>10</sub>O<sub>5</sub>. Ebenso aus V. Aus Eg. oder W. wasserhaltige Krystalle, wasserfrei F. 140—141°. — 3-Methylphthalsäure-1-methylester, C<sub>16</sub>H<sub>10</sub>O<sub>4</sub>. Am besten durch 5-std. Kochen des Anhydrids mit CH<sub>3</sub>OH. Enthält lufttrocken 1 H<sub>2</sub>O. Wasserfrei F. 114,5 bis 115°. — 1-Äthylester, C<sub>11</sub>H<sub>12</sub>O<sub>4</sub>, H<sub>2</sub>O. Analog. Wasserfrei F. 86—87°. — 4-Methyl-

phthalsäure-2-methylester,  $C_{10}H_{10}O_4$ ,  $H_2O$ , wasserfrei F. 89—90°. — 3-Methylphthalimid,  $C_9H_7O_2N$ . Obige Monoester mit  $SOCl_2$  gekocht, dieses im Vakuum entfernt, konz.  $NH_4OH$  zugegeben. F. 188,5—189°. — 4-Methylphthalimid,  $C_9H_7O_2N$ , F. 194,5—195°.

6-Methyl-2-acetylanthranil (nach VI),  $C_{10}H_9O_2N$ . 2-Amino-6-methylbenzoesäure mit Acetanhydrid 1 Stde. gekocht, im Vakuum fraktioniert. Kp.<sub>10</sub> 145—150°, aus Bzl.-Pae. krystallin, F. 84°. — 3-Methyl-2-acetylanthranil,  $C_{10}H_9O_2N$ . Analog. Krystallisierte nach Abdest. von etwas Acetanhydrid aus. Aus Bzl.-Pae., F. 136—137°. Aus dem Filtrat mit W. etwas 2-Acetamino-3-methylbenzoesäure,  $C_{10}H_{11}O_3N$ , aus Eg., F. 196,5 bis 197°. — 5-Methyl-2-acetylanthranil,  $C_{10}H_9O_2N$ , aus Bzl. Nadeln, F. 123—124°. Daneben 2-Acetamino-5-methylbenzoesäure,  $C_{10}H_{11}O_3N$ , aus Eg. oder A., F. 179—190°. — 4-Methyl-2-acetylanthranil,  $C_{10}H_9O_2N$ , F. 102—103°. — 2-Acetylanthranil in Bzl. gel.,  $AlCl_3$  eingerührt, bis zur beendeten HCl-Entw. gekocht, Bzl. mit W.-Dampf entfernt, alkalisiert u. ausgeäthert, harziges Prod. in wenig A. gel., h. verd. HCl zugefügt, harzigen Nd. entfernt. Aus der eingengten Lsg. abgeschiedenes Salz lieferte nach Neutralisieren 2-Anilino-benzophenon,  $C_{19}H_{15}ON$ , aus A. Krystalle, F. 121,5—122°; Hydrochlorid,  $C_{19}H_{15}ONCl$ , F. 165—167° (Zers.). Aus dem Filtrat mit Alkali 2-Amino-benzophenon,  $C_{13}H_{11}ON$ , aus A. gelbe Platten, F. 109—110°; Hydrochlorid,  $C_{13}H_{12}ONCl$ , farblose Nadeln, F. 179—180° (Zers.). — Die Kondensation des 3-Methyl-2-acetylanthranils mit Bzl. +  $AlCl_3$  ergab nur 2-Anilino-3-methylbenzophenon,  $C_{20}H_{15}ON$ , F. 123—123,5°; Hydrochlorid,  $C_{20}H_{15}ONCl$ , F. 166—173° (Zers.). — Aus 5-Methyl-2-acetylanthranil u. Bzl.: 2-Anilino-5-methylbenzophenon,  $C_{20}H_{15}ON$ , aus A. Nadeln, F. 163,5°, u. 2-Amino-5-methylbenzophenon,  $C_{14}H_{13}ON$ , F. 62—63°. Letzteres wurde auch nach CHATTAWAY u. LEWIS (J. chem. Soc. London 85 [1904]. 594) aus p-Toluidin u.  $C_6H_5COCl$  dargestellt u. zeigte F. 64—64,5°. — Dieses Aminoketon wurde diazotiert, in  $K_2Cu(CN)_2$ -Lsg. bei 40° eingerührt, kurz gekocht u. ausgeäthert. Öl setzte bei längerem Stehen wenig Krystalle ab, aus Bzl.-A., F. 189—190°; Zus.  $C_{28}H_{23}O_2N = NH[C_6H_3(CH_3)_4(CO \cdot C_6H_5)_2]$ . Öl mit 20%ig. HCl 10 Stdn. gekocht, ausgeäthert, Ä.-Lsg. mit verd.  $NH_4OH$  ausgezogen; daraus mit HCl etwas 2-Benzoyl-4-methylbenzoesäure, aus Eg., F. 149—150°.

3-Methylphthalsäureanhydrid u. Phenol in Acetylentetrachlorid gel.,  $AlCl_3$  eingetragen, bis zur beendeten HCl-Entw. auf 130° erhitzt, in Soda I. Anteil aus Eg. fraktioniert krystallisiert. Zuerst 2-[2'-Oxybenzoyl]-3-methylbenzoesäure (A),  $C_{15}H_{12}O_4$ , aus Eg. rhomb. Krystalle, F. 220—221°; alkal. Lsg. gelblich. Dann 2-[4'-Oxybenzoyl]-3-methylbenzoesäure (B),  $C_{15}H_{12}O_4$ , aus Eg. Platten, F. 197—198°; alkal. Lsg. fast farblos. — 2-[2'-Oxybenzoyl]-6-methylbenzoesäure,  $C_{15}H_{12}O_4$ . Lsg. der A in 100%ig.  $H_2SO_4$  15 Stdn. stehen gelassen, in Eiswasser gegossen. Aus Eg. gelbliche Prismen, F. 141—142°; alkal. Lsg. gelblich. — 2-[4'-Oxybenzoyl]-6-methylbenzoesäure,  $C_{15}H_{12}O_4$ . Ebenso aus B. Aus Eg. farblose Krystalle, F. 183—184°; alkal. Lsg. fast farblos. — 2-[4'-Chlorbenzoyl]-3-methylbenzoesäure,  $C_{15}H_{11}O_3Cl$ . Aus 3-Methylphthalsäureanhydrid in Chlorbenzol mit  $AlCl_3$ ; Rohprod. mit  $NH_4OH$  ausgezogen. Aus Eg. gelblich, F. 175,5 bis 176°. — 2-Benzoyl-3-nitrobenzoesäure,  $C_{14}H_9O_5N$ . Aus 3-Nitrophthalsäureanhydrid in Bzl. mit  $AlCl_3$  wie üblich; Rohprod. mit  $NH_4OH$  ausgezogen. Aus Eg. (Kohle) gelbliche, rhomb. Krystalle, F. 236—237°. Wird durch 100%ig.  $H_2SO_4$  bei 105° nicht isomerisiert. — Kondensation der beiden 3-Nitrophthalsäuremonomethylsterchloride mit Bzl. +  $AlCl_3$  vgl. Original (Tabelle). 2-Benzoyl-6-nitrobenzoesäure,  $C_{14}H_9O_5N$ , aus Eg., F. 160—161°. — 3-Nitrophthalsäurediamid,  $C_8H_7O_4N_3$ . Aus den beiden Esterchloriden mit konz.  $NH_4OH$ . Aus A. farblose Krystalle, F. 204—204,5° (Zers.). — Die Absorptionsmaxima der wichtigsten Verbb. sind im Original angegeben. (Bull. chem. Soc. Japan 11. 184—200. März 1936. Tokio, Univ. of Engin. [Orig.: engl.] Lb.

A. Zinke und A. Pongratz, Über das Perylenbromid von K. Brass und E. Clar. XLVIII. Mitt. Untersuchungen über Perylen und seine Derivate. (XLVII. vgl. C. 1936. I. 4901.) Vff. haben die von BRASS u. CLAR (C. 1933. I. 58. 1936. I. 4723) beschriebene Verb., die sie selbst früher (vgl. Ber. dtsh. chem. Ges. 58 [1925]. 327) schon beobachtet, aber nicht näher untersucht hatten, nochmals darzustellen u. ihre Zus. aufzuklären versucht. Ein stabiles konstantes Prod. war nach der Methode BRASS u. CLAR nicht zu erhalten, der Br-Geh. war schwankend u. von den Darst.-Bedingungen u. der Aufbewahrungsdauer abhängig. Vff. haben nun die Menge des vom Perylen aufgenommenen Br nach der von ROSSMANN (C. 1933. I. 1455) beschriebenen Methode der Br-Dampfaddition (nach P. BECKER) ermittelt. In dünner Schicht einer Br-Atmosphäre ausgesetzt, nimmt Perylen unter Bldg. eines grünstichig-schwarz gefärbten Prod. rasch 4 Atome Br auf. Unmittelbar nach der Bldg. beginnt das Prod. HBr abzuspalten,

seine Farbe hellt sich auf (olivbraun), u. nach längerer Zeit ist sein Br-Geh. wesentlich vermindert. Beim Umkrystallisieren aus sd. Toluol oder Nitrobenzol geht es unter HBr-Abspaltung in 3,9-Dibromperylen, F. 289—290°, über. Vff. glauben damit nachgewiesen zu haben, daß die zuerst erhaltene *Perylenbromverb.* keine *u n p a r i g e* ist, sondern der Formel  $C_{20}H_{12}Br_4$  entspricht. Offen bleibt, ob es sich um ein *Perbromid* oder um ein *n. Additionsprod.* handelt. (Ber. dtsh. chem. Ges. 69. 1591—93. 8/7. 1936. Graz, Univ.) PANGRITZ.

Henry W. Scherp, *Die Autoxydation einiger substituierter Difluoryle und Dianthyle*. Vff. ermittelt die Geschwindigkeit der unter Bldg. von Peroxyden verlaufenden Autoxydation von Diaryldifluorolen I u. Dialkyldianthylen in Tetrachloräthanlg. unter verschiedenen O-Drucken bei 0 u. 25°. Die Auswertung der Ergebnisse zeigt, daß die O-Aufnahme der Verb. I hauptsächlich durch Oxydation des dissoziierten Moleküls u. nur zu einem geringen Teil durch Oxydation der bei der Dissoziation entstehenden freien Radikale erfolgt. Die Rk.-Geschwindigkeit ist vom O<sub>2</sub>-Druck abhängig (bei 0,2—1,43 at lineare Beziehung), von der Anfangskonz. von I unabhängig u. wird durch Ggw. von Hydrochinon nicht beeinflusst. Es besteht kein Parallelismus zwischen der Autoxydationsgeschwindigkeit u. der Temp., bei der die Lsgg. der Verb. I merkliche Farbänderungen zeigen. Dagegen ist die Autoxydation der Dialkyldianthyle entsprechend den Befunden von CONANT u. EVANS

(C. 1929. II. 1003) namentlich im Anfang der Rk. fast ausschließlich von der Dissoziation in die sehr leicht oxydierbaren Radikale abhängig. Der Einfluß des O<sub>2</sub>-Drucks ist geringer als bei den Verb. I. Der Rk.-Verlauf wird durch Nebenrkk. unbekannter Natur gestört. — Die FF. sind unkor. u. in N-Atmosphäre bestimmt. *Diphenyldifluoryl*, F. 241°. *Dibiphenyldifluoryl*, F. 175°. *Di-p-methoxyphenyldifluoryl*, F. 225°. *p-Tolyldifluorylchlorid*, durch Einw. von  $p\text{-CH}_3\text{-C}_6\text{H}_4\text{-MgBr}$  auf Fluorenon u. Behandeln des Prod. mit HCl-Gas. F. 96,5°. Daraus mit Cu-Puver in N-Atmosphäre oder mit VCl<sub>3</sub> oder CrCl<sub>3</sub> in Eg. *Di-p-tolyldifluoryl*, C<sub>16</sub>H<sub>30</sub>, F. 216°. *Dimethyldianthyl*, F. 178°. *Dibenzoyldianthyl*, F. 156°. *Diisoamyldianthyl*, F. 160°. (J. Amer. chem. Soc. 58. 576—80. 6/4. 1936. Harvard Univ.) OSTERTAG.

Harusada Suginome und Sumio Umezawa, *Synthetische Versuche in der Selenophenegruppe*. I. *Einwirkung von Chlor und Brom auf Selenophen*. Vff. haben das Selenophen (I) im wesentlichen nach den Angaben von BRISCOE u. Mitarbeitern (C. 1928. II. 1089. 2247) dargestellt u. die Einw. von Cl u. Br auf dasselbe eingehend untersucht. Es wurden Substitutions- u. Additionsprod. erhalten. Wie beim Thiophen u. Furan, so werden auch bei I die  $\alpha$ -ständigen H-Atome leichter angegriffen als die  $\beta$ -ständigen. Die Halogenderivv. des Tetrahydro-I sind äußerst resistent gegen rauchende HNO<sub>3</sub> u. werden nur zu den entsprechenden Selenoxyden oxydiert, während die Halogenderivv. des I selbst durch HNO<sub>3</sub> zu halogenierten Maleinsäuren aufgespalten werden. — Das

Verh. des I gegen Halogene wird durch nebenst. Formel, welche der Thiophenformel von STEINKOPF (C. 1923. I. 1441) nachgebildet ist, gut erklärt. Die schwächeren Partialvalenzen am Se genügen nicht, die der benachbarten C-Atome völlig abzusättigen, so daß an letzteren geringe Affinitätsbeträge übrig bleiben. I verhält sich viel weniger arom. als Thiophen, indem es mit Halogenen leicht Additionsprod. bildet. Diese verlieren freiwillig oder beim Erwärmen HHal u. gehen in die Substitutionsprod. über.

Versuche. Selenophen (I), C<sub>4</sub>H<sub>4</sub>Se. Durch Leiten von reinem Acetylen über in einem Porzellschiffchen u. Porzellanrohr befindliches Se bei 350—370°. Rk.-Dauer 24 Std. bei 20 g Se. Die nach der Rk. im Schiffchen verbliebene teerige M. wirkt als Katalysator; durch Mischen des Se mit derselben läßt sich die Ausbeute auf 35% (bzgl. Se) erhöhen. Das fraktionierte, reine I zeigte D.<sub>4</sub><sup>15</sup> 1,5301, n<sub>D</sub><sup>15</sup> = 1,568. Beständig gegen konz. HCl u. Alkalien; mit konz. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> sofort dunkelgrüner Nd.; mit konz. HNO<sub>3</sub> heftige Rk. — *2-Chlorselenophen*, C<sub>4</sub>H<sub>3</sub>ClSe. In 4 g I bei 50—60° langsam 2 g Cl einleiten, 2 Stdn. bei Raumtemp. stehen lassen, mit Ä. verd., mit Soda waschen usw. Kp.<sub>12,5</sub> 42°, D.<sub>4</sub><sup>14</sup> 1,6621, n<sub>D</sub><sup>20</sup> = 1,594, farblos; riecht ähnlich dem Chlorbenzol u. gibt Indopheninrk. Geringe höher sd. Fraktion ist nachst. Verb. — *2,5-Dichlorselenophen*, C<sub>4</sub>H<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>Se. Ebenso mit 4 g Cl. Vorlauf ist voriges. Kp.<sub>12</sub> 67°, Kp.<sub>18</sub> 71°, D.<sub>4</sub><sup>14</sup> 1,8372, n<sub>D</sub><sup>14</sup> = 1,606, farblos, stark lichtbrechend, charakterist. riechend; gibt beim Erwärmen Indopheninrk. — *2,5-Dichlorselenophen-2,3,4,5-tetrachlorid*, C<sub>4</sub>H<sub>2</sub>Cl<sub>6</sub>Se. Wie vorst. mit Cl-Überschuß bei 60°; geringe Mengen fl. Prod. im Vakuum abdest.; Rückstand erstarrt kristallin. Aus A. Rosetten, F. 55°. — Entsprechendes *1-Oxyd*,

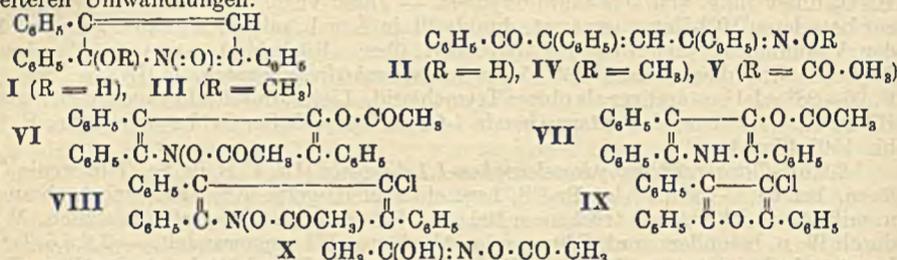
$C_4H_2OCl_4Se$ . Voriges in rauchende  $HNO_3$  bei  $-21^\circ$  eintragen, Temp. allmählich auf  $15^\circ$  steigen lassen, sofort mit W. fällen. Aus Lg. farblose Nadeln, F.  $172-172,5^\circ$  (Zers.). — *Selenophen-2,3,4,5-tetrachlorid*,  $C_4H_4Cl_4Se$ . 3 g I in 12 ccm  $CS_2$  lösen, bei  $-15^\circ$  langsam 4 g Cl einleiten; Ausfall gelber Tafeln, offenbar 1,1,2,3,4,5-Hexachlorid, welche beim Stehen des Gemisches bei  $-15^\circ$  Cl abspalten u. in das farblose Tetrachlorid übergehen. F.  $97^\circ$  (Zers.), meist unl., nicht unzers. umkrystallisierbar. Wird durch k. rauchende  $HNO_3$  unter Bldg. von Oxalsäure oxydiert. — Diese Verb. wurde im Bad von  $95^\circ$  bis zur beendeten HCl-Entw. erwärmt, dunkle Fl. in Ä. gel., mit Soda gewaschen usw. Bei der Vakuumdest. ging obiges 2,5-Dichlor-I über. Rückstand setzte im Eisschrank Krystalle ab; diese waren 2,2,5,5-Tetrachlorotetrahydro-selenophen,  $C_4H_4Cl_4Se$ , aus A., F.  $96-98^\circ$ , viel beständiger als obiges Tetrachlorid. Liefert durch Eintragen in rauchende  $HNO_3$  bei  $-18^\circ$  usw. das entsprechende 1-Oxyd,  $C_4H_4OCl_4Se$ , farblos, krystallin, F.  $149$  bis  $150^\circ$  (Zers.).

2,2,5,5-Tetrabromtetrahydro-selenophen-1,1-dibromid (II),  $C_4H_4Br_6Se$ . I in wenig  $CS_2$  lösen, bei ca.  $-15^\circ$   $20\%$ ig. Br- $CS_2$ -Lsg. eintropfen, gelbe Krystalle sofort absaugen u. mit  $CS_2$  waschen. Aus trockenem Bzl., F.  $152^\circ$  (Zers.), an der Luft zersetzlich. Wird durch W. u. besonders verd. Säuren oder Alkalien in III umgewandelt. — 2,2,5,5-Tetrabromtetrahydro-selenophen (III),  $C_4H_4Br_4Se$ . 1. II mit k. W. schütteln, nach völliger Entfärbung ausäthern, wobei ein Teil (A) ungel. bleibt, Ä.-Lsg. über  $CaCl_2$  trocknen usw. 2. II in w. Toluol lösen, bis zur beendeten HBr-Entw. kochen, im Vakuum über Paraffin u. KOH verdunsten. Aus A. Tafeln, F.  $97^\circ$ . Liefert in  $CS_2$  mit Br bei längerem Stehen II zurück. — 2,2,5,5-Tetrabromtetrahydro-selenophen-1-oxyd,  $C_4H_4OBr_4Se$ . 1. Obigen Anteil A absaugen, mit A. u. Ä. waschen, in viel Eg. von ca.  $60^\circ$  lösen, nach Erkalten mit Ä. verd. u. im Eisschrank krystallisieren lassen. 2. III in rauchende  $HNO_3$  bei  $-17^\circ$  eintragen, auf Raumtemp. erwärmen lassen, mit W. fällen u. wie unter 1. reinigen. Winzige Kryställchen, F.  $128,5-130^\circ$  (Zers.), sehr beständig. Wird durch Erhitzen mit Cyclohexanol zu III reduziert. — 2-Bromselenophen,  $C_4H_3BrSe$ . 4 g I in  $CS_2$  lösen,  $10\%$ ig.  $CS_2$ -Lsg. von 4,8 g Br eintropfen, nach 2 Stdn. mit Soda waschen usw.  $Kp_{13} 59^\circ$ ,  $D_{20} 2,1003$ ,  $n_D^{20} = 1,635$ , fast farblos, ähnlich dem Brombenzol riechend. Gibt Indopheninrk. — 4 g I mit 20 g Br in  $CS_2$  unter Kühlung bromiert, nach Stehen über Nacht wie vorst. verarbeitet. Dest. ergab: 1. 2,7 g 2-Brom-I. 2. 4,1 g 2,5-Dibrom-selenophen,  $C_4H_2Br_2Se$ ,  $Kp_{0,02} 42^\circ$ ,  $D_{20} 2,5005$ ,  $n_D^{20} = 1,667$ , fast farblos, stark lichtbrechend; beim Erhitzen Indopheninrk. 3. 2,9 g 2,3,5-Tribromselenophen,  $C_4HBr_3Se$ ,  $Kp_{0,12} 94^\circ$ , erstarrend, aus A. farblose Nadeln, F.  $38^\circ$ ; Indopheninrk. undeutlich. — Tetrabromselenophen,  $C_4Br_4Se$ . I ohne Lösungsm. unter W.-Kühlung mit Br-Überschuß versetzen u. über Nacht stehen lassen. Farblose Nadeln, F.  $102^\circ$ . Schon von BRISCOE (l. c.) beschrieben. Oxydation mit  $HNO_3$  (D. 1,52) wie oben ergibt Dibrommaleinsäure, F.  $120-123^\circ$ ; Anhydrid,  $C_4O_3Br_2$ , F.  $116^\circ$ . — 2,5-Dibromselenophen-2,3,4,5-tetrachlorid,  $C_4H_2Cl_4Br_2Se$ . 2,5-Dibrom-I in  $CS_2$  lösen, mit Raumtemp. langsam Cl-Überschuß einleiten, etwas gelbes Nebenprod. abfiltrieren, mit Ä. verd., mit Soda waschen usw., wenig Öl im Vakuum abdest.; Rückstand setzt Krystalle ab. Aus A. farblose Nadeln, F.  $70$  bis  $72^\circ$ . (Bull. chem. Soc. Japan 11. 157-67. März 1936. Sapporo [Japan], Hokkaido Univ. [Orig.: dtseh.]

LINDENBAUM.

A. H. Blatt, Oxypyrrrolnitrone. II. (I. vgl. C. 1935. I. 2369.) Das l. c. bei der Einw. von  $NH_2 \cdot OH + HCl$  auf cis-Phenylidibenzoyläthylen entstehende Nitron I ist tautomer mit dem Oxim II; I ist in sauren Medien, II in alk. beständig. Rasche Umwandlung von II in I erfolgt indessen nur in Ggw. von Halogenwasserstoffsäuren; das Na-Salz von II liefert daher beim Ansäuern mit Essigsäure II, mit HCl I. I ist tiefer gefärbt u. schwerer l. als II; in chem. Beziehung unterscheiden sich die Isomeren nur bei der Einw. von Acetanhydrid. — Die Alkylierung von I ist bereits früher beschrieben worden. II gibt mit  $CH_3J$  in  $NaOCH_3$ -Lsg. ausschließlich III, mit  $(CH_3)_2SO_4$  in NaOH auch wechselnde Mengen IV. Hohe Alkalikonz. u. niedere Temp. begünstigen die Bldg. von IV. Der Mechanismus der Bldg. von III bei der Alkylierung von II ist nicht sicher zu ermitteln. — Beim Behandeln mit Acetanhydrid liefert II das Acetat V, das nicht mehr mit Acetanhydrid reagiert. I liefert das Diacetoxyppyrrol VI, dessen Konst. durch Red. zu VII u. zu 2,3,5-Triphenylpyrrol bewiesen wurde. Die Umwandlung von I in VI ist am besten durch aufeinanderfolgende Veresterung des OH, Addition von Acetanhydrid an das Nitronsystem, Verschiebung von  $CH_3 \cdot CO \cdot O$  vom C-Atom 2 nach 4 u. Abspaltung von  $CH_3 \cdot CO_2H$  zu erklären. — Bei der Einw. von  $CH_3 \cdot COCl$  auf I erhält man hauptsächlich VIII, neben geringeren Mengen Triphenylchlorfuran (IX) u. Diacethydroxamsäure (X). IX bildet mit VIII ein schwer trenn-

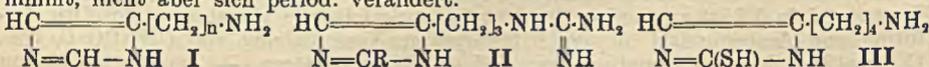
bares, konstant schm. Gemisch, das anfangs als einheitliche Verb. angesehen wurde. Die Bldg. von VIII ist analog der von VI zu erklären. IX u. X entstehen nicht aus VIII, da dieses durch  $\text{CH}_3 \cdot \text{COCl}$  nicht verändert wird; sie entstehen in ungefähr gleicher Menge, wenn man II oder dessen Acetat V mit  $\text{CH}_3 \cdot \text{COCl}$  behandelt; es ist daher anzunehmen, daß VIII aus I, IX u. X aus V gebildet werden. Dies setzt indessen die Annahme eines Gleichgewichts  $\text{I} \rightleftharpoons \text{II}$  voraus u. gibt keinen Aufschluß über die weiteren Umwandlungen.



Versuche. 2-Oxy-2,3,5-triphenylpyrroleninoxyd,  $\text{C}_{22}\text{H}_{17}\text{O}_2\text{N}$  (I) beruht beim Ansäuern seiner Lsg. in verd. NaOH mit HCl oder HBr als gelber Nd. erhalten. F. ca. 180° (Zers.), swl. Gibt mit Acetanhydrid VI. Oxim des cis-Phenylidibenzoyläthylens (II), beim Ansäuern einer Lsg. von I in verd. NaOH mit Essigsäure. Gelblich, F. ca. 180° (Zers.), sl. Geht bei Zusatz von HCl zu einer Lsg. in Aceton in I über. Gibt mit Acetanhydrid V. Eine Unters. der früher als I beschriebenen Präparate hat ergeben, daß in den umkrystallisierten Präparaten II vorgelegen hat; nur die aus alkal. Lsgg. durch HCl gefällten oder in Ggw. von HCl krystallisierten Präparate bestehen aus I. Bei der Darst. von I entstehen geringe Mengen eines N-freien Nebenprod. (F. 204°). — Phenylidibenzoyläthylenoximmethyläther,  $\text{C}_{23}\text{H}_{19}\text{O}_2\text{N}$  (IV), neben wechselnden Mengen III aus II u.  $(\text{CH}_3)_2\text{SO}_4$  in verd. NaOH in der Kälte. Gelbliche Krystalle aus Methanol, F. 121°. Gibt beim Kochen mit wss. HCl Phenylidibenzoyläthylen. 2-Methoxy-2,3,5-triphenylpyrroleninoxyd (III), als einziges Rk.-Prod. aus II u.  $\text{CH}_3\text{J}$  in  $\text{NaOCH}_3$ -Lsg., F. 172°. — 1,4-Diacetoxy-2,3,5-triphenylpyrrol,  $\text{C}_{26}\text{H}_{21}\text{O}_4\text{N}$  (VI), aus I u. Acetanhydrid bei 80°. Krystalle aus Aceton + PAe., F. 151°. Wird am Licht orangegelb, im Dunkeln wieder farblos. 4-Acetoxy-2,3,5-triphenylpyrrol,  $\text{C}_{24}\text{H}_{19}\text{O}_2\text{N}$  (VII), durch Red. von VI mit Zn-Staub u. etwas  $\text{CuSO}_4$  in Eg. auf dem W.-Bad. Krystalle aus Essigsäure, F. 188°, im Hochvakuum destillierbar (250°). 2,3,5-Tripheylpyrrol, durch Red. von VII oder VIII mit H<sub>2</sub> u. rotem P in sd. Eg., bzw. bei 150° im Rohr. Krystalle aus verd. A., F. 141—142°, Kp. 245°. — 1-Acetoxy-2,3,5-triphenyl-4-chlorpyrrol,  $\text{C}_{26}\text{H}_{18}\text{O}_2\text{NCl}$  (VIII), neben IX u. X beim Erwärmen von I mit  $\text{CH}_3 \cdot \text{COCl}$  auf dem W.-Bad. Trennung von IX am besten durch Auflösen in Chlf. u. Zufügen von PAe. Krystalle aus A., F. 152°, wird am Licht orange. 2,3,5-Tripheyl-4-chlorfuran,  $\text{C}_{22}\text{H}_{15}\text{OCl}$  (IX), Krystalle aus A., F. 119°. Diacethoxyzamsäure (X), Nadeln, F. 89—90°. — 2,3,5-Tripheyl-4-chlorpyrrol,  $\text{C}_{26}\text{H}_{18}\text{NCl}$ , aus VIII mit Zn-Staub u. etwas  $\text{CuSO}_4$  in sd. Eg. Krystalle aus verd. A., F. 140—141°. (J. Amer. chem. Soc. 58. 590—94. 6/4. 1936. Washington, Howard Univ.)

OSTERTAG.

Shiro Akabori und Takeo Kaneko, Synthese von Imidazolderivaten aus  $\alpha$ -Aminosäuren. III. Synthese von zwei höheren Homologen des Histamins. (II. vgl. C. 1933. I. 2109.) Da Histamin (I, n = 2) beträchtliche physiol. Wrkkg. ausübt, ist es von Interesse, zu untersuchen, wie sich diese Wrkkg. mit der Größe des n ändern. Außer dem Histamin ist bisher nur I mit n = 1 bekannt, welches viel schwächer wirkt als Histamin. Vf. haben durch Übertragung des in den früheren Mitt. beschriebenen Verf. auf Arginin u. Lysin die höheren Histaminhomologen I mit n = 3 u. 4 synthetisiert u. deren Wrkkg. auf Uterus u. Darm eines nicht schwangeren Kaninchens festzustellen versucht. I (n = 3) wirkt ziemlich stark erregend, aber schwächer als Histamin, I (n = 4) äußerst schwach. Danach ist wohl sicher, daß sich die stark erregende Wrkkg. des Histamins auf glatte Muskeln plötzlich vermindert, wenn das n in I auf 1 zurückgeht oder auf mehr als 3 zunimmt, nicht aber sich period. verändert.



Versuche. Argininäthylesterdihydrochlorid. Sirupöses Arginindihydrochlorid (aus dem Flavianat mit HCl) mit 3,5<sup>0</sup>/g. absol. alkoh. HCl 3<sup>1</sup>/<sub>2</sub> Stdn. gekocht, Bzl. zu-

gefügt, dieses unter Atmosphärendruck fast abdest., dann im Vakuum zum Sirup eingengt, diesen in absol. A. gel. u. die Lsg. für weitere Verss. verwendet. — 2-Mercapto-4-[ $\omega$ -guanidinopropyl]-imidazol (II, R = SH). Aus vorigem ganz analog dem 2-Mercaptoimidazol (I. Mitt.). Durch Zers. des Hg-Salzes mit H<sub>2</sub>S erhaltenes sirupöses Prod. in w. Butylalkohol gel., Filtrat im Vakuum zum Sirup eingengt. Beim Stehen kristallisierte das Hydrochlorid, C<sub>7</sub>H<sub>13</sub>N<sub>5</sub>S, HCl, aus; aus Essigsäure, bei ca. 220° braun, F. 236,5 bis 237,5° unter Schäumen. HUNTERSche Rk. stark positiv. —  $\gamma$ -[Imidazolyl-(4)]-propylguanidin (II, R = H). Voriges Hydrochlorid in wss. Lsg. mit FeCl<sub>3</sub> 1 Stde. auf W.-Bad erhitzt, Phosphorwolframsäurelsg. zugesetzt, Nd. durch Zentrifugieren abgetrennt, mit 5%/ig. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> gewaschen, mit Ba(OH)<sub>2</sub> verrieben, nach Zusatz von W. filtriert, CO<sub>2</sub> eingeleitet, vom BaCO<sub>3</sub> filtriert u. verdampft. Durch Lösen in W., Zugabe von 5-n. HNO<sub>3</sub> u. Kühlen mit Eis das Dinitrat, C<sub>7</sub>H<sub>13</sub>N<sub>5</sub>, 2 HNO<sub>3</sub>, aus W. Krystalle, F. 183,5—184° (Zers.). Aus der Mutterlauge mit Pikrinsäure das Pikrat, gelbe Krystalle, aus W., F. 258° (Zers.). Flavianat, orangefarbene Krystalle, F. 248° (Zers.). —  $\gamma$ -[Imidazolyl-(4)]-propylamin (I, n = 3). 1. Hydrochlorid des II (R = SH) mit wss. Ba(OH)<sub>2</sub>-Lsg. mehrere Stdn. gekocht, CO<sub>2</sub> eingeleitet, Filtrat verdampft, Sirup wie vorst. mit FeCl<sub>3</sub> oxydiert u. aufgearbeitet. Aus der Endlsg. mit wss. Pikrinsäure das Dipikrat, C<sub>6</sub>H<sub>11</sub>N<sub>3</sub>, 2 C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>O<sub>7</sub>N<sub>3</sub>, aus A., dann W. gelbe Krystalle, F. 244—244,5° (Zers.). 2. Dinitrat des II (R = H) mit konz. wss. Ba(OH)<sub>2</sub>-Lsg. 2 Stdn. gekocht, mit W. verd., CO<sub>2</sub> eingeleitet, Filtrat mit H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> angesäuert, mit Phosphorwolframsäure gefällt, Nd. mit Ba(OH)<sub>2</sub> zers. usw. — Lysinäthylesterdihydrochlorid, C<sub>8</sub>H<sub>18</sub>O<sub>2</sub>N<sub>2</sub>, 2 HCl. Durch Verestern von Lysindihydrochlorid wie oben; sirupöses Prod. in A. gel. u. im Eisschrank kristallisieren gelassen. Aus absol. A. + Ä., F. 143,5—144,5° (Zers.),  $[\alpha]_D^{17} = +11,69^\circ$  in A., hygroskop. —  $\delta$ -[2-Mercaptoimidazolyl-(4)]-butylamin (III), C<sub>7</sub>H<sub>13</sub>N<sub>3</sub>S. Aus vorigem nach dem üblichen Verf.; sirupöses Prod. in W. mit Kohle entfärbt, eingengt u. mit 50%/ig. K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>-Lsg. gefällt. Aus W. Nadeln, F. 220,5—221,5° (rot). Hydrochlorid, aus wasserhaltigem Butylalkohol, F. 212—214° (Zers.). Pikrat, F. 154—155° (Zers.). —  $\delta$ -[Imidazolyl-(4)]-butylamin (I, n = 4), C<sub>7</sub>H<sub>13</sub>N<sub>3</sub>. III in verd. HCl mit FeCl<sub>3</sub> wie oben oxydiert u. aufgearbeitet, Rohprod. mit HCl verdampft, krystallines, sehr hygroskop. Hydrochlorid in wenig W. gel., mit 50%/ig. K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>-Lsg. stark alkalisiert, Öl mit alkoholhaltigem Ä. ausgezogen, Lsg. mit Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> getrocknet usw. Kp. 204°, völlig krystallin erstarrend, F. 51—53°. Durch Erwärmen mit wss. Oxalsäure u. Zufügen von Aceton das Dioxalat, C<sub>7</sub>H<sub>13</sub>N<sub>3</sub>, 2 C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, aus verd. Aceton Nadeln, F. 168,5—170° (Zers.). Dipikrat, aus W. gelbe Nadeln, F. 197,5—198,5° (Zers.). (Bull. chem. Soc. Japan 11. 208—13. März 1936. [Orig.: dtsch.] LINDENBAUM.

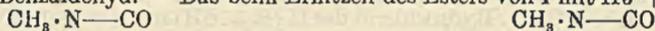
**Shiro Akabori und Shinji Numano, Synthese von Imidazolderivaten aus  $\alpha$ -Aminosäuren.** IV. Eine neue Synthese des Histamins. (III. vgl. vorst. Ref.) Durch Übertragung des in den früheren Mitt. beschriebenen Verf. auf  $\alpha,\gamma$ -Diaminobuttersäure haben Vff. 2-Mercaptohistamin synthetisiert (Ausbeute allerdings sehr gering) u. mit FeCl<sub>3</sub> in Histamin übergeführt (vgl. PYMAN, C. 1930. I. 2093). Zur Darst. der  $\alpha,\gamma$ -Diaminobuttersäure sind Vff. von der nach DAKIN (Amer. Chem. J. 44 [1910]. 58) aus Glutaminsäure bereiteten Hydantoin-5-propionsäure ausgegangen, auf welche das CURTIUSSCHE Abbauverf. angewendet wurde. Dieses Verf. gibt auch nur mäßige Ausbeute, ist aber für Laboratoriumszwecke sehr bequem.

Versuche. Hydantoin-5-propionsäureäthylester, C<sub>8</sub>H<sub>12</sub>O<sub>4</sub>N<sub>2</sub>. Die d,l-Säure in absol. A. suspendiert, mit HCl gesätt., bis zur Lsg. erhitzt, kurz gekocht, nach Zusatz von Bzl. alles abdest., Sirup im H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>-Vakuum getrocknet. Aus Bzl. Täfelchen, F. 78 bis 82°. — Hydantoin-5-propionsäurehydrazid, C<sub>8</sub>H<sub>10</sub>O<sub>3</sub>N<sub>4</sub>. Vorigen mit N<sub>2</sub>H<sub>4</sub>-Hydrat in wenig absol. A. 10 Stdn. gekocht, im Vakuumexsiccator verdampft. Aus W., F. 169 bis 171°. — Azid, C<sub>8</sub>H<sub>7</sub>O<sub>3</sub>N<sub>5</sub>. Aus vorigem in 2-n. HCl mit NaNO<sub>2</sub>-Lsg. bei ca. —10°. Sandige Krystalle, Zers. 69—70°, nicht umkrystallisierbar. — Hydantoin-5-[äthylcarbamidsäureäthylester], NH $\cdot$ CO $\cdot$ NH $\cdot$ CO $\cdot$ CH $\cdot$ CH<sub>2</sub> $\cdot$ CH<sub>2</sub> $\cdot$ NH $\cdot$ CO<sub>2</sub>C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>. Voriges mit absol.

A. auf 40—60° erwärmt, nach beendeter N-Entw. 1/2 Stde. gekocht, A. abdest., im H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>-Vakuum getrocknet. Krystalle, F. 82—88°, mit zäher Substanz vermischt, nicht umkrystallisierbar. —  $\alpha,\gamma$ -Diaminobuttersäuredihydrochlorid, C<sub>4</sub>H<sub>10</sub>O<sub>2</sub>N<sub>2</sub>, 2 HCl. Vorigen mit konz. wss. Ba(OH)<sub>2</sub>-Lsg. 8 Stdn. gekocht, mit W. verd., CO<sub>2</sub> eingeleitet, Filtrat eingengt, Ba mit H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> völlig entfernt, verdampft, in konz. HCl gel., nach Einengen absol. A. zugefügt. Aus Eg.-wenig HCl Krystalle, Zers. 206,3°. Äthylesterdihydrochlorid, C<sub>6</sub>H<sub>14</sub>O<sub>2</sub>N<sub>2</sub>, 2 HCl. Mit ca. 70%/ig. absol. alkoh. HCl 8 Stdn. gekocht, nach Zusatz von Bzl. alles abdest. Aus absol. A.-Bzl. Krystalle, F. 173—175° (Zers.), hygroskop. — 2-Mer-

*captohistaminhydrochlorid*, C<sub>5</sub>H<sub>9</sub>N<sub>3</sub>S, HCl. Aus vorigem nach dem üblichen Verf. (I. Mitt.). Aus 80%ig. Essigsäure, F. 245,5—247°. *Pikrat*, F. 220—222°. — *Histamin*. Voriges in W. mit FeCl<sub>3</sub> 1 Stde. erhitzt. Auf Zusatz von Pikrinsäurelsg. das *Dipikrat*, C<sub>5</sub>H<sub>9</sub>N<sub>3</sub>, 2 C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>O<sub>7</sub>N<sub>3</sub>, aus W. gelbe Krystalle, F. 233—235° (Zers.); vgl. I. Mitt. (Bull. chem. Soc. Japan 11. 214—17. März 1936. Sendai [Japan], Univ. [Orig.: dtsch.]) Lb.

**Dorothy A. Hahn und Margaret K. Seikel**, *Die Isomerisierung einiger gesättigter und ungesättigter Hydantoine*. Die Hydantoine I u. II existieren in je 2 isomeren Formen; die Verb. I sind geometr. Isomere, da sie bei der Red. dieselbe gesätt. Säure II, u. zwar die höherschm. Form (F. 147°) liefern. Da bei der Red. ein neues asymm. C-Atom auftritt, erhält man racem. Gemische. Die geometr.-isomeren Hydantoine I lassen sich leicht mit Hilfe ihrer Ba-Salze trennen. Bei höherer Temp., u. namentlich bei Ggw. von NaOH oder HCl lagern sich die isomeren Formen I ineinander um; daneben erfolgt (bei Anwendung der Ester) in erheblichem Umfang Hydrolyse zu I, 3-Methyl-5-benzolhydantoin u. Benzaldehyd. — Das beim Erhitzen des Esters von I mit HJ + P entst.



I  $\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{HO}_2\text{C} \cdot \text{CH}(\text{C}_6\text{H}_5) \cdot \text{N} - \text{C} : \text{CH} \cdot \text{C}_6\text{H}_5 \end{array}$  II  $\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{HO}_2\text{C} \cdot \text{CH}(\text{C}_6\text{H}_5) \cdot \text{N} - \text{CH} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_5 \end{array}$

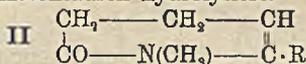
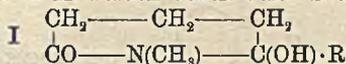
dene Hydrat von II gibt mit alkoh. HCl ein Gemisch von Äthylestern (F. 123,5—124,5° u. 60—61,5°), von denen der niedrigerschm. in eine entsprechend niedrigerschm. Säure II übergeführt werden kann. Die Verb. II sind beständiger als die Verb. I. Die höherschm. Säure II gibt beim Erhitzen mit Ba(OH)<sub>2</sub> β-Phenylalanin-N-phenylelessigsäure. — *3-Methyl-5-benzalhydantoin-1-phenylelessigsäureäthylester*, C<sub>21</sub>H<sub>20</sub>O<sub>4</sub>N<sub>2</sub>. Höherschm. Form, aus 3-Methyl-5-benzalhydantoin u. Phenylbromessigester in NaOC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>-Lsg. Nadeln aus A., F. 134—135°, 1 g l. sich in 7 cem sd. u. in 350 cem k. A. *Niedrigerschm. Form*, durch Sättigen einer alkoh. Lsg. der niedrigerschm. Säure I mit HCl. Tafeln aus A., F. 106,5—107,5°. 1 g l. sich in 60 cem k. A. *3-Methyl-5-benzalhydantoin-1-phenylelessigsäure*, C<sub>15</sub>H<sub>16</sub>O<sub>4</sub>N<sub>2</sub> (I). Höherschm. Form, neben der niedrigerschm. Form durch Verseifung des höherschm. Esters mit wss.-alkoh. NaOH. Krystalle aus Aceton + W., F. 186—187°. NaC<sub>19</sub>H<sub>15</sub>O<sub>4</sub>N<sub>2</sub>, Nadeln oder Tafeln aus A., F. 288° (Zers.). Ba(C<sub>19</sub>H<sub>15</sub>O<sub>4</sub>N<sub>2</sub>)<sub>2</sub>, mkr. Nadeln aus W., F. 213—215° (Zers.), 1 g l. in 400 cem sd. W. *Niedrigerschm. Form*, Krystalle aus Aceton + W., F. 170°, gibt mit alkoh. HCl den niedrigerschm. Äthylester. NaC<sub>19</sub>H<sub>15</sub>O<sub>4</sub>N<sub>2</sub>, Nadeln aus absol. A. + Ä., F. 217° (Zers.). Ba(C<sub>19</sub>H<sub>15</sub>O<sub>4</sub>N<sub>2</sub>)<sub>2</sub>, Tafeln aus W., gibt an der Luft rasch W. ab u. geht in ein hartes Pulver über. F. 312—320° (Zers.). 1 g l. in 10 cem sd. W. — *3-Methyl-5-benzylhydantoin-1-phenylelessigsäure*, C<sub>19</sub>H<sub>18</sub>O<sub>4</sub>N<sub>2</sub> (II). Höherschm. Form, durch Erhitzen der beiden Säuren I oder des höherschm. I-Äthylesters mit HJ (D. 1, 7) u. rotem P auf 105—110°, oder durch Verseifung des Äthylesters (s. u.). Prismen oder Tafeln mit 1 H<sub>2</sub>O aus Aceton + W., wird bei 120° wasserfrei u. kristallisiert dann aus absol. Ä. in Prismen. F. 147—147,5°. NaC<sub>19</sub>H<sub>17</sub>O<sub>4</sub>N<sub>2</sub>, Nadeln, F. 156—157°, 1 g l. in 7 cem sd. W. Ba(C<sub>19</sub>H<sub>17</sub>O<sub>4</sub>N<sub>2</sub>)<sub>2</sub>, F. 284° (Zers.). *Äthylester*, neben dem Äthylester der niedrigerschm. Form beim Erhitzen des höherschm. I-Esters mit HJ u. rotem P. Prismen aus A., F. 123—124,5°, 1 g l. in 40 cem k. A. — *Niedrigerschm. Form*, durch Verseifung des Äthylesters mit NaOH. Tafeln mit 1 H<sub>2</sub>O aus W., gibt an der Luft W. ab u. kristallisiert dann aus absol. Ä. in Tafeln. F. 129—131°. NaC<sub>19</sub>H<sub>17</sub>O<sub>4</sub>N<sub>2</sub>, Tafeln aus W., F. 193 bis 295°, 1 g l. in 15 cem sd. W. Ba(C<sub>19</sub>H<sub>17</sub>O<sub>4</sub>N<sub>2</sub>)<sub>2</sub>, F. 300—307° (Zers.). *Äthylester*, C<sub>21</sub>H<sub>22</sub>O<sub>4</sub>N<sub>2</sub>, Bldg. s. o., Tafeln aus wss. A., F. 60—61,5°; kristallisiert sehr langsam u. wandelt sich leicht in den höherschm. Ester um. (J. Amer. chem. Soc. 58. 647—49. 6/4. 1936. South Hadley [Mass.], Mount Holyoke College.) OSTERTAG.

**Ch. Weizmann und Ernst Bergmann**, *Grignard-Reaktionen mit β-Chlorpropionsäureäthylester*. I. β-Chlorpropionsäureäthylester (I) reagiert mit GRIGNARD-Verb. unter Bldg. von β-Chloräthylalkylcarbinolen, die sich leicht mit sek. Aminen kondensieren. Wird C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>·CH<sub>2</sub>·MgCl tropfenweise zu einer k. äth. Lsg. von I hinzugegeben, erhitzt man 2 Stdn. auf dem W.-Bad, gießt in eiskalte verd. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, wäscht die äth. Schicht mit Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, trocknet u. verdampft, so erhält man *Dibenzyl-β-chloräthylcarbinol* (II), C<sub>17</sub>H<sub>19</sub>OCl, Kp.<sub>22</sub> 214°. Aus diesem wird mittels methylalkoh. K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> HCl abgespalten: *Dibenzylvinylcarbinol*, C<sub>17</sub>H<sub>15</sub>O, gelbliches Öl, Kp.<sub>1</sub> 145—146°. Katalyt. Hydrierung (in kochendem Propylalkohol mittels palladiertem BaSO<sub>4</sub>) ergibt daraus *Dibenzyläthylcarbinol*, C<sub>17</sub>H<sub>20</sub>O, Kp.<sub>12</sub> 190—192°; n<sub>D</sub><sup>20</sup> = 1,5593, das auch aus Dibenzylketon u. C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>MgBr erhalten wird (Kp.<sub>17</sub> 197—200°, n<sub>D</sub><sup>20</sup> = 1,5599). Beim Erhitzen von II mit Piperidin im Einschlußrohr auf 100° (5 Stdn.) entsteht *Dibenzyl-*

$\beta$ -piperidinoäthylcarbinol, C<sub>22</sub>H<sub>29</sub>ON, F. 45—46°, das, mit p-Nitrobenzoylchlorid in Bzl. u. Pyridin 3 Stdn. erhitzt, ein *p*-Nitrobenzoat, C<sub>22</sub>H<sub>32</sub>O<sub>4</sub>N<sub>2</sub>, ergibt, aus A. diamantförmige Krystalle, F. 138—139°. Red. dieses mit NaHS liefert das *p*-Aminobenzoat, aus Propylalkohol Blättchen, F. 147—148°. —  $\beta$ -Chlortriäthylcarbinol, C<sub>7</sub>H<sub>15</sub>OCl, Darst. aus I analog II. Kp.<sub>54</sub> 118—119°, riecht angenehm. Wird es mit p-Nitrobenzoylchlorid (wie vorst.) erhitzt, so entsteht p-Nitrobenzoesäureanhydrid (F. 187°). Mit Piperidin erhält man  $\beta$ -Piperidinotriäthylcarbinol, C<sub>12</sub>H<sub>25</sub>ON, Kp.<sub>3</sub> 105—106°, das, mit p-Nitrobenzoylchlorid wie oben behandelt, das Hydrochlorid der erwarteten Verb. ergibt, die sich als basischer als Pyridin erwies; aus A. Krystalle mit Krystallalkohol (F. 100°), der aber bereits bei Zimmertemp. abgespalten wird (F. 148°). —  $\beta$ -Chlor-äthyl-*di*butylcarbinol, C<sub>11</sub>H<sub>23</sub>OCl, entsprechend dargestellt, farbloses Öl, Kp.<sub>4</sub> 128—133°, liefert bei Behandlung mit methylalkoh. KOH *Dibutylvinylcarbinol*, C<sub>11</sub>H<sub>22</sub>O, Kp.<sub>34</sub> 125°. — Mit Piperidin ergibt das Chlorcarbinol wie oben  $\beta$ -Piperidinoäthyl-*di*butylcarbinol, C<sub>16</sub>H<sub>33</sub>ON, Öl mit Kp.<sub>5</sub> 140—143°. Ein Vers., das p-Nitrobenzoat dieser Verb. darzustellen, ergab einen schwarzen Teer. — Die Dehydratation der (gesätt. oder ungesätt.) Carbinole ließ sich nicht glatt durchführen. Das Prod. der Rk. zwischen I u. Phenyl-MgBr jedoch erleidet spontane Dehydratation, es entsteht  $\gamma,\gamma$ -Diphenyl-allylchlorid (III), C<sub>15</sub>H<sub>13</sub>Cl, Kp.<sub>4</sub> 159—161°. (Daneben wurde noch etwas  $\beta$ -Chlorpropionphenon gebildet; mit Phenyl-MgBr ergab es  $\beta$ -Phenylpropionphenon.) III ergab bei 2-std. Erhitzen mit C<sub>7</sub>H<sub>7</sub>MgBr  $\alpha,\alpha$ -Diphenyl- $\beta$ -benzyläthylen, C<sub>21</sub>H<sub>18</sub>, Kp.<sub>12</sub> 215°. (J. chem. Soc. London 1936. 401—02. April. Rechowoth [Palästina], Daniel Sieff Research Inst.)

PANGRITZ.

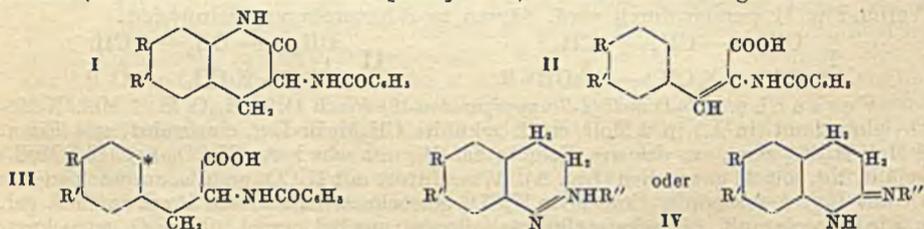
R. Lukeš und J. Gorocholinskij, *Einwirkung des Grignardreagens auf die Amidgruppe*. IX. Über die 1-Methyl-6-alkyl-6-oxypiperidone-(2) und die 1-Methyl-6-alkyl-3,4-dihydropyridone-(2). (VIII. vgl. C. 1936. I. 2081.) Im Anschluß an frühere Unterss. (C. 1929. II. 745) haben Vff. das *N*-Methylglutarimid (Darst. vgl. C. 1933. I. 2802) mit den RMgBr-Verbb. von R = CH<sub>3</sub> bis n-C<sub>6</sub>H<sub>13</sub> umgesetzt. In allen Fällen wurden mit ca. 50% Ausbeute die 1-Methyl-6-alkyl-6-oxypiperidone-(2) (I) isoliert, kristallisierte Verbb., deren Anfangsglieder in W. II. bis zerflüchtig sind; diese Eig. nimmt mit der Länge des R ab. Bei der Vakuumdest. der Verbb. erfolgt teilweise Dehydratisierung, u. zwar bei dem Anfangsglied recht leicht, bei den folgenden Gliedern immer schwieriger, so daß diese mehr oder weniger unzers. dest. werden können. Um eine möglichst vollständige Dehydratisierung zu erzielen, muß man die Dest.-Dauer durch Verwendung einer Kolonne verlängern. So konnten alle Verbb. I in die 1-Methyl-6-alkyl-3,4-dihydropyridone-(2) (II) übergeführt werden. Diese sind Öle, das 1. Glied mit W. in jedem Verhältnis mischbar, die folgenden weniger; die Mischbarkeit ist in der Kälte stärker als in der Wärme. Die Verbb. II werden durch W. zu den Verbb. I hydratisiert, einige schon an feuchter Luft. Die Mol.-Refr. aller Verbb. II weisen eine schwache, dagegen die Mol.-Dispersionen eine merkbare Exaltation auf. Die Verbb. I u. II werden durch verd. Säuren zu  $\delta$ -Ketonsäuren hydrolysiert.



Versuche. 1,6-Dimethyl-6-oxypiperidon-(2) (nach I), C<sub>7</sub>H<sub>13</sub>O<sub>2</sub>N. 1 Mol. N-Methylglutarimid (in Ä.) in 2 Moll. stark gekühlte CH<sub>3</sub>MgBr-Lsg. eingerührt, mit Eis u. 1 Mol. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> zers., aus der wss. Schicht das Mg mit sehr konz. K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>-Lsg. (2,5 Moll.) gefällt, Nd. mit A. gewaschen (Lsg. A). Wss. Filtrat mit K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> gesätt., ausgeschiedenes Öl mit Lsg. A erschöpft, diese über K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> getrocknet, A. abdest., Prod. in Chlf. gel. u. wieder verdampft. Sirup kristallisierte teilweise; aus Bzl. umgel., über P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> getrocknet. F. 52—53°. —  $\gamma$ -Acetylbuttersäure oder Pentanon-(4)-carbonsäure-(1). Voriges mit 5<sup>0</sup>/<sub>10</sub> H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> <sup>3</sup>/<sub>4</sub> Stdn. gekocht, überschüssiges Baryt zugefügt, CH<sub>3</sub>·NH<sub>2</sub> mit W.-Dampf, Baryt mit CO<sub>2</sub> entfernt, Filtrat eingeeengt, Ba-Salz, C<sub>12</sub>H<sub>18</sub>O<sub>6</sub>Ba, aus A. umgel. Freie Säure (Hydrat), F. 38—39°. — 1,6-Dimethyl-3,4-dihydropyridon-(2) (nach II), C<sub>7</sub>H<sub>11</sub>ON. Durch wiederholte Dest. aller Mutterlaugen vom Umkrystallisieren des I unter 12—15 mm. Kp.<sub>3</sub> 96—98°, an der Luft gelb bis rot, bei starkem Abkühlen glasig erstarrend. D.<sub>20</sub><sup>1</sup> 1,0438, n<sub>D</sub><sup>20</sup><sup>1</sup> = 1,51102 (Werte für andere Strahlen im Original), M<sub>D</sub> = 35,91 (ber. 35,81), E $\Sigma$  für D = + 0,08, für  $\beta - \alpha = + 15,7\%$ . — 1-Methyl-6-äthyl-6-oxypiperidon-(2), C<sub>8</sub>H<sub>15</sub>O<sub>2</sub>N. Analog mit C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>MgBr; nach Entfernung des A. kristallines Prod. in Ä. gel., Filtrat verdampft, unter 10 mm dest., Fraktion 183 bis 195° aus Bzl. umkrystallisiert. Blättchen, F. 69°. —  $\gamma$ -Propionylbuttersäure oder Hexanon-(4)-carbonsäure-(1), C<sub>7</sub>H<sub>12</sub>O<sub>3</sub>. Wie oben; rohes Ba-Salz mit Oxalsäure zerlegt,

Filtrat verdampft, mit Ä. extrahiert. Aus PAc., F. 55°. — *1-Methyl-6-äthyl-3,4-dihydropyridon-(2)*, C<sub>8</sub>H<sub>13</sub>ON. Durch wiederholte Vakuumdest. des vorvorigen mit einer 25 cm hohen HEMPEL-Kolonne. Kp.<sub>11</sub> 108,5—111°, l. in ca. 10 Teilen W., beim Erwärmen wieder ausfallend. D.<sub>20</sub><sup>4</sup> 1,0257, n<sub>D</sub><sup>20,2</sup> = 1,50903, M<sub>D</sub> = 40,50 (ber. 40,43), EΣ für D = + 0,05, für β - α = + 13,7%. — *1-Methyl-6-propyl-6-oxypiperidon-(2)*, C<sub>9</sub>H<sub>15</sub>O<sub>2</sub>N, Kp.<sub>7</sub> 175—177°, zu Kristallen erstarrend, aus Bzl., F. 70—71°. — *γ-n-Butyrylbuttersäure* oder *Heptanon-(4)-carbonsäure-(1)*, F. 34°. — *1-Methyl-6-propyl-3,4-dihydropyridon-(2)*, C<sub>8</sub>H<sub>13</sub>ON, Kp.<sub>10</sub> 116,5°, D.<sub>19,8</sub><sup>4</sup> 1,0006, n<sub>D</sub><sup>19,9</sup> = 1,50236, M<sub>D</sub> = 45,19 (ber. 45,05), EΣ für D = + 0,10, für β - α = + 10,2%. — *1-Methyl-6-n-butyl-6-oxypiperidon-(2)*, C<sub>10</sub>H<sub>19</sub>O<sub>2</sub>N. Es ist hier nicht mehr nötig, die wss. Schicht mit K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> zu sättigen; man kann nach Zers. mit H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> direkt ausäthern; äth. Auszüge mit konz. K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>-Lsg. gewaschen. Aus Bzl. Krystalle, F. 76—77°, Kp.<sub>6</sub> 185°. — *γ-n-Valerylbuttersäure* oder *Octanon-(4)-carbonsäure-(1)*, C<sub>9</sub>H<sub>16</sub>O<sub>3</sub>. Hydrolyse erforderte wenigstens 2-std. Kochen. Aus Ä.-PAc. oder W., F. 46°. — *1-Methyl-6-n-butyl-3,4-dihydropyridon-(2)*, C<sub>10</sub>H<sub>17</sub>ON, Kp.<sub>8</sub> 134°, D.<sub>20</sub><sup>4</sup> 0,9851, n<sub>D</sub><sup>20,2</sup> = 1,50112, M<sub>D</sub> = 50,00 (ber. 49,66), EΣ für D = + 0,20, für β - α = + 14,8%. — *1-Methyl-6-n-amyl-6-oxypiperidon-(2)*, C<sub>11</sub>H<sub>21</sub>O<sub>2</sub>N. Wie beim Butylderiv. Aus Bzl. oder W. Krystalle, F. 83°. — *γ-n-Capronylbuttersäure* oder *Nonanon-(4)-carbonsäure-(1)*, C<sub>10</sub>H<sub>18</sub>O<sub>3</sub>. Über das Ba-Salz, C<sub>26</sub>H<sub>34</sub>O<sub>6</sub>Ba, welches in h. wss. Lsg. mit HCl zerlegt wurde. Aus W., F. 58°. — *1-Methyl-6-n-amyl-3,4-dihydropyridon-(2)*, C<sub>11</sub>H<sub>19</sub>ON, Kp.<sub>9,5</sub> 145,5°, D.<sub>20</sub><sup>1</sup> 0,9716, n<sub>D</sub><sup>20,1</sup> = 1,49866, M<sub>D</sub> = 54,71 (ber. 54,28), EΣ für D = + 0,24, für β - α = + 15,8%. — *1-Methyl-6-n-hexyl-6-oxypiperidon-(2)*, C<sub>12</sub>H<sub>23</sub>O<sub>2</sub>N, aus Bzl., dann W. Krystalle, F. 88—89°. — *γ-n-Önanthoylbuttersäure* oder *Decanon-(4)-carbonsäure-(1)*, C<sub>11</sub>H<sub>20</sub>O<sub>3</sub>. Über das Ba-Salz, C<sub>22</sub>H<sub>38</sub>O<sub>6</sub>Ba. Aus W. weiße, silberglänzende Schuppen, F. 62°. — *1-Methyl-6-n-hexyl-3,4-dihydropyridon-(2)*, C<sub>12</sub>H<sub>21</sub>ON, Kp.<sub>8</sub> 158—158,5°, unl. in W., D.<sub>20</sub><sup>4</sup> 0,9613, n<sub>D</sub><sup>20,2</sup> = 1,49567, M<sub>D</sub> = 59,28 (ber. 58,90), EΣ für D = + 0,19, für β - α = + 14,1%. (Coll. Trav. chim. Tchecoslovaquie 8. 223—35. Mai 1936. Prag, Tschech. Techn. Hochsch.) LB.

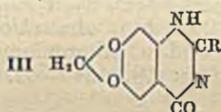
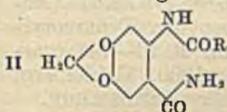
Kartar Singh Narang, Jnanendra Nath Ray und Thakur Das Sachdeva, *Chinolinderivate*. Im Hinblick auf die Konst. des lokalanästhet. wirksamen Percains stellten Vff. Substanzen des Typus I dar. Die Azlactone aus Hippursäure u. Veratrumaldehyd bzw. Piperonal wurden zu den Säuren II hydrolysiert u. diese zu den Dihydroverb. III reduziert. Letztere werden zu den entsprechenden 6-Nitrosäuren (Stellung der NO<sub>2</sub>-Gruppe durch \* markiert) nitrirt, die bei der Red. unter gleichzeitigem Ringschluß die 3-Acylaminotetrahydrochinolone (I) liefern. Verss. zur Darst. der Amidine (IV) waren erfolglos. Da 3,4-Dioxyphenylalanin von MILLER (J. biol. Chemistry 44 [1920]. 481) aus der Samtbohe isoliert wurde, u. wahrscheinlich Substanzen dieses Typus die Vorläufer der Isochinolinalkaloide in Pflanzen darstellen, wurde durch Hydrolyse von III 3,4-Methylenedioxyphenylalanin dargestellt, das bereits von STEPHEN u. WEIZMANN (J. chem. Soc. London 105 [1914]. 1152) auf indirektem Wege erhalten wurde.



Versuche.  $\beta$ -[3,4-Dimethoxyphenyl]- $\alpha$ -[benzoylamino]-acrylsäure (II, R = R' = OCH<sub>3</sub>), C<sub>18</sub>H<sub>17</sub>O<sub>5</sub>N, durch Erwärmen des Azlactons aus Veratrumaldehyd u. Hippursäure mit KOH-Lsg., seidige Nadeln aus verd. A., F. 208°. —  $\beta$ -[3,4-Dimethoxyphenyl]- $\alpha$ -[benzoylamino]-propionsäure (III, R = R' = OCH<sub>3</sub>), C<sub>18</sub>H<sub>19</sub>O<sub>5</sub>N, durch Red. des vorigen mit Na-Amalgam, nach Lösen in Ä., Ausziehen mit NaHCO<sub>3</sub> u. Fällen mit Säuren Krystalle aus h. W., F. 158°. —  $\beta$ -[6-Nitro-3,4-dimethoxyphenyl]- $\alpha$ -[benzoylamino]-propionsäure, C<sub>18</sub>H<sub>18</sub>O<sub>7</sub>N<sub>2</sub>, durch Nitrierung der vorigen in Essigsäure (+ wenig H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>) bei 50°, gelbe seidige Nadeln aus A., F. 208°. — 3-Benzoylamino-6,7-dimethoxytetrahydrochinolon (I, R = R' = OCH<sub>3</sub>), C<sub>18</sub>H<sub>18</sub>O<sub>4</sub>N<sub>2</sub>, durch Red. des vorigen mit FeSO<sub>4</sub> (+ NH<sub>3</sub>) in W. bei 100° (45 Min.), aus verd. Essigsäure F. 225°. —  $\beta$ -[3,4-Methylenedioxyphenyl]- $\alpha$ -[benzoylamino]-acrylsäure (II, R, R' = O<sub>2</sub>:CH<sub>2</sub>), C<sub>17</sub>H<sub>12</sub>O<sub>5</sub>N, aus dem Azlacton aus Piperonal u. Hippursäure wie oben, aus Essigsäure, F. 224°. —  $\beta$ -[3,4-Me-

*thylendioxyphenyl*]- $\alpha$ -[benzoylamino]-propionsäure (III, R, R' = O<sub>2</sub>:CH<sub>2</sub>), aus vorigem wie oben, aus A., F. 122°. —  $\beta$ -[6-Nitro-3,4-methyldioxyphenyl]- $\alpha$ -[benzoylamino]-propionsäure, C<sub>17</sub>H<sub>14</sub>O<sub>7</sub>N<sub>2</sub>, aus vorigem wie oben, gelbe seidige Nadeln, F. 210°. — 3-Benzoylamino-6,7-methyldioxytetrahydrochinolon (I, R, R' = O<sub>2</sub>:CH<sub>2</sub>), C<sub>17</sub>H<sub>14</sub>O<sub>4</sub>N<sub>2</sub>, durch Red. des vorigen wie oben, aus A., F. 254°. —  $\beta$ -[3,4-Methyldioxyphenyl]-alaninhydrochlorid, C<sub>10</sub>H<sub>12</sub>O<sub>4</sub>NCl·H<sub>2</sub>O, durch Hydrolyse von III (R, R' = O<sub>2</sub>:CH<sub>2</sub>) mit HCl (+ wenig H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>) bei 100°, aus verd. HCl, F. 278—280°. — 6-Nitro-3,4-methyldioxyzimtsäureanilid, C<sub>16</sub>H<sub>12</sub>O<sub>6</sub>N<sub>2</sub>, aus dem Säurechlorid (aus der Säure mit SOCl<sub>2</sub>) u. Anilin in Bzl., Nadeln aus A., F. 205°. Bei der Red. entstand nicht das erwartete Amid, sondern 6,7-Methyldioxychinolon, C<sub>10</sub>H<sub>7</sub>O<sub>3</sub>N, aus A., F. 205°, dessen Konst. durch seine Bldg. aus 6-Nitro-3,4-methyldioxyzimtsäure bei der Red. mit FeSO<sub>4</sub> + NH<sub>3</sub> in W. bewiesen wird. —  $\beta$ -[3,4-Methyldioxy-6-nitrophenyl]-propionylanthranilsäure, C<sub>17</sub>H<sub>14</sub>O<sub>7</sub>N<sub>2</sub>, aus  $\beta$ -[3,4-Methyldioxy-6-nitrophenyl]-propionsäure (vgl. AHLUWALIA, KAUL u. RAY, C. 1934. I. 230) über das Chlorid + Anthranilsäure (in Pyridin), aus Essigsäure, F. 208°; auch hier erfolgte bei der Red. Hydrolyse zu 6,7-Methyldioxytetrahydrochinolon, C<sub>10</sub>H<sub>9</sub>O<sub>3</sub>N, F. 232°, das zum Vergleich durch Red. von  $\beta$ -[3,4-Methyldioxy-6-nitrophenyl]-propionsäure dargestellt wurde. (J. Indian chem. Soc. 13. 260—63. April 1936. Lahore, Univ. of the Punjab.) SCHICKE.

**Sant Singh Bedi und Kartar Singh Narang, Chinazoline.** Vff. berichten über die Darst. einiger Chinazoline, die nach der von BERI, NARANG u. RAY (vgl. C. 1936.

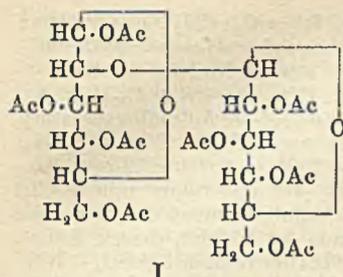


I. 781) beschriebenen Methode dargestellt wurden. 6-Nitropiperonylamid wurde zum 6-Aminopiperonylamid reduziert; dieses lieferte mit Säuren die Acylderivv. (II), die

leicht zum Chinazolin (III) reduzierbar waren.

Versuche. 6-Nitropiperonal wurde nach SINGH u. RAY (C. 1931. I. 3566) dargestellt; die in der gleichen Arbeit beschriebene Nitrierung von Veratrumaldehyd wurde bei 30—35° (statt 5—10°) durchgeführt. — 6-Nitro-3,4-methyldioxybenzoesäure, durch Oxidation des vorigen mit alkal. KMnO<sub>4</sub>, F. 175°. — 6-Nitropiperonylamid, C<sub>8</sub>H<sub>6</sub>O<sub>5</sub>N<sub>2</sub>, aus vorigem über das Säurechlorid (mit SOCl<sub>2</sub>) mit (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, bräunliche Platten aus h. W., F. 191—193°. — 6-Aminopiperonylamid, C<sub>8</sub>H<sub>8</sub>O<sub>3</sub>N<sub>2</sub>, durch Red. des vorigen mit SnCl<sub>2</sub>·HCl (*d* = 1,16), aus h. W., F. 172—174°. — 6-Acetylamino-3,4-methyldioxybenzamid, C<sub>10</sub>H<sub>10</sub>O<sub>4</sub>N<sub>2</sub>, aus vorigem mit Acetylchlorid in Bzl. (+ Pyridin), aus h. W., F. 212°. — Das Chinazolin (III, R = CH<sub>3</sub>), C<sub>10</sub>H<sub>9</sub>O<sub>3</sub>N<sub>2</sub>, wurde aus vorigem in A. durch Behandeln mit NaOH-Lsg. bei 40—50° erhalten, aus W., F. 346°. — II (R = CH<sub>2</sub>·CH<sub>2</sub>·COOH), C<sub>12</sub>H<sub>12</sub>O<sub>6</sub>N<sub>2</sub>, aus 6-Amino-3,4-methyldioxybenzamid u. Bernsteinsäureanhydrid in Bzl., aus W., F. 219°. — III (R = CH<sub>2</sub>·CH<sub>2</sub>·COOH), C<sub>12</sub>H<sub>10</sub>O<sub>6</sub>N<sub>2</sub>, aus vorigem in NaOH bei 100°, seidige Nadeln aus W., F. 271°. — II (R = CH<sub>2</sub>·CH<sub>2</sub>·CH<sub>3</sub>), C<sub>12</sub>H<sub>14</sub>O<sub>4</sub>N<sub>2</sub>, in analoger Weise mit Butyrylchlorid, Nadeln aus W., F. 184°. — III (R = *n*-Propyl), C<sub>12</sub>H<sub>12</sub>O<sub>3</sub>N<sub>2</sub>, aus vorigem mit NaOH in A., Nadeln aus h. W., F. 280°. (J. Indian chem. Soc. 13. 253—54. April 1936. Lahore, Univ. of the Punjab.) SCHICKE.

**Karl Freudenberg und Karl Soff, Biose aus Methylbiosid.** Synthese der 2-( $\beta$ -Glucosido)-glucose. Vff. untersuchen das Verh. verschiedener Acetate der Glucose- u. Maltosereihe bei der Acetolyse.  $\alpha$ -Pentacetylglucose rotiert schwach abwärts,  $\beta$ -Pentacetylglucose sehr stark aufwärts. Beide treffen sich in einem Gleichgewichtszustand, in dem ungefähr 88%  $\alpha$ - u. 12%  $\beta$ -Acetat vorhanden sind. Triacetylglucosan wird zu  $\alpha$ - u.  $\beta$ -Pentacetylglucose aufgespalten.  $\beta$ -Octacetylmaltose u. Hexacetylmaltoseanhydrid werden in  $\alpha$ - u.  $\beta$ -Octacetylmaltose umgewandelt; die Aufspaltung der Disaccharidbindung ist erst nach vielen Tausend Min. beendet. Heptacetyl- $\beta$ -methylmaltosid zeigt zunächst steilen Drehungsanstieg, der von einer schnellen Abspaltung der Methylgruppe herrührt. Ein anschließendes flaches Maximum bedeutet, daß aus dem Acetat des  $\beta$ -Methylmaltosids zunächst infolge WALDENscher Umkehrung abwärtsrotierende  $\alpha$ -Octacetylmaltose gebildet wird, die in kurzer Zeit in das Acetat der Gleichgewichtsmaltose umgewandelt wird. Letztere Beobachtung läßt sich zur Freilegung von Biosen aus Methylbiosiden verwenden. Vff. zeigen es an einem Methylbiosid, was früher durch Kupplung von 4,6-Benzal- $\alpha$ -methylglucosid mit Acetobromglucose erhalten worden war. Durch Hydrierung wird die Benzalgruppe abgel. u. durch Acetylierung das Heptacetyl- $\alpha$ -methylbiosid gewonnen. Daraus resultiert durch Acetolyse



das Octacetat, das, ohne es zu isolieren, zur 1-Bromheptacetylbiase umgesetzt wird. Diese liefert mit Thalliumacetat in Eg. das  $\beta$ -Octacetat I, aus dem die 2-( $\beta$ -Glucosido)-glucose erhalten wird. Mit Phenylhydrazin bildet sich daraus unmittelbar Glucosazon. Da sich 2-Methylglucose ebenso verhält, kann auf eine Verknüpfung in 2-Stellung geschlossen werden. Von Emulsin wird das neue Disaccharid gespalten, die bekannten Superpositionserscheinungen der Zucker sind wahrzunehmen.

*Heptacetyl-2-( $\beta$ -glucosido)- $\alpha$ -methylglucosid*,  $C_{12}H_{14}O_{10}$ , durch Hydrolierung der Benzalverb. u. anschließende Acetylierung mit Essigsäureanhydrid-Pyridin, F. 132°,  $[\alpha]_D^{20} = +50,2^\circ$  (Chlf.). — *Heptacetyl-2-( $\beta$ -glucosido)-glucose-1-bromhydrin*,  $C_{12}H_{14}O_{11}$ : Heptacetylmethylbiosid (8,5 g) in Chlf. (16 ccm) mit Acetanhydrid (16 ccm) u. Mischung (1:1) von Acetanhydrid u. Schwefelsäure (16 ccm) versetzt. Nach  $\frac{1}{2}$  Stde. in Eiswasser gegossen, mit Chlf. aufgenommen. Rückstand der Chlf.-Lsg. mit Eg.-HBr (16 ccm) 3 Stdn. bei 0° aufbewahrt. Abgeschiedene Acetobromverb. aus Essigester umkrystallisiert. F. 194° (Zers.),  $[\alpha]_D^{20} = +95,6^\circ$  (Chlf.); daraus in Eg. mit Thalliumacetat  *$\beta$ -Octacetyl-2-( $\beta$ -glucosido)-glucose*,  $C_{12}H_{14}O_{11}$ , F. 192°,  $[\alpha]_D^{20} = -32,5^\circ$  (Chlf.); daraus durch Verseifung mit Na-Methylat *2-( $\beta$ -Glucosido)-glucose-( $\alpha$ )*,  $C_{12}H_{22}O_{11}$ ,  $[\alpha]_D^{20} = +32,87^\circ$  (Anfangswert)  $\rightarrow +19,88^\circ$  (Endwert, nach 20 Stdn.); *Acetochlorglucose* aus Pentacetylglucose, Acetylchlorid, Phosphorpentachlorid u. Aluminiumchlorid, F. 73—74° (vereinfachte Darst.). (Ber. dtsh. chem. Ges. 69. 1245—51. 10/6. 1936. Heidelberg, Univ.) BREDERECK.

**Karl Freudenberg und Karl Soff**, *Über den Abbau der Stärke mit Acetylbromid*. Vff. setzten Octacetylmaltose (I), Triacetylstärke (II), sowie zum Vergleich das Acetat des Maltoseanhydrids (III) u. Triacetylävoglucosan mit Acetylbromid bei 20 bzw. 0° um. Als Rk.-Fl. diente eine Mischung von Acetanhydrid, Acetylbromid, Eg. u. Bromwasserstoff. Nach Ersatz des Broms gegen Hydroxyl wurden die Ausbeuten an Heptacetylmaltose bestimmt (in I—III). Triacetylstärke: bei 20° maximal (nach 3 Stdn.) 21% Heptacetat, bei 0° (nach 23 Stdn.) 22%; Octacetylmaltose: bei 20 u. 0° (nach 3 Stdn.) 56—57%; Hexacetylmaltoseanhydrid: bei 20° (nach 4 Stdn.) 42%, bei 0° (nach 24 Stdn.) 46%; Triacetylävoglucosan gab mit Acetanhydridbromwasserstoff Acetobromglucose, die bereits beim Ausfällen mit W. rein anfiel: bei 20° (nach 3 Stdn.) u. 0° (nach 28 Stdn.) 83% der Theorie. Die Verss. ergeben, daß minimal 37—45% Biosederiv. in Gestalt von Acetobrommaltose gebildet werden. Auch diese Rk.-Statik beweist, daß Stärke einheitlich oder überwiegend durch  $\alpha$ -Bindungen aufgebaut ist. (Ber. dtsh. chem. Ges. 69. 1252—57. 10/6. 1936. Heidelberg, Univ.) BREDERECK.

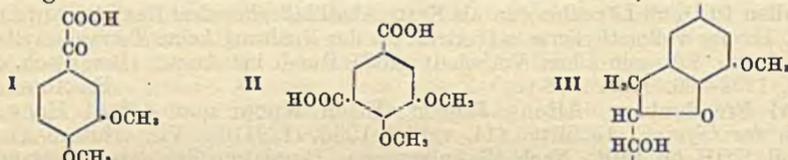
**Karl Freudenberg, Gunnar Blomqvist, Lisa Ewald und Karl Soff**, *Hydrolyse und Acetolyse der Stärke und der Schardingerdextrine*. Vff. führen eine genaue Hydrolyse von Stärke durch. Dabei verhalten sich Amylopektin u. Amyloamylose in 51%ig. Schwefelsäure völlig gleich. Die experimentell (titrimetr. u. polarimetr.) ermittelten Werte stimmen bis auf die Werte innerhalb der ersten 10—20% der Spaltung sehr gut mit den berechneten überein. Die Spaltung innerhalb des ersten Fünftels ist gegenüber dem berechneten Verlauf verzögert, sonst verläuft die Spaltung nach den Regeln einer gleichmäßigen Kette. Bei der anfänglichen Verzögerung könnte es sich um eine Art Lösungseffekt handeln. Die Acetolyse der Triacetylstärke wurde von Vff. polarimetr. verfolgt. Der Verlauf entspricht der Aufspaltung gehäufter  $\alpha$ -Bindungen. Die Kinetik des hydrolyt. u. acetolyt. Abbaus der Stärke sagt aus, daß sich Stärke als das  $\alpha$ -Analogon der Cellulose erweist. Mit Maltosebindungen alternierende andere Bindungen sind ausgeschlossen. Sollten sie vorhanden sein, so käme eine solche erst etwa auf 30 reguläre Bindungen. — **SCHARDINGERS** Dextrine, als krystalline Abbau- oder Umwandlungsprodd. der Stärke, haben eine Gliederzahl von 5 ( $\alpha$ -Dextrin), 6 ( $\beta$ -Dextrin) u. vielleicht 7 ( $\gamma$ -Dextrin) Monoseeinheiten (FREUDENBERG u. JACOBI, C. 1935. II. 854). Zumindest  $\alpha$ -Dextrin besitzt als Schlußstück kein Lävoglucosan: Der Abbau mit Takadiastase gibt neben Glucose kein Lävoglucosan. Auch Sorbit oder Glucosäure lassen sich weder beim Abbau mit verd. Säure, noch mit Takadiastase nachweisen. Die Hydrolyse von  $\alpha$ -Dextrin in 51%ig. Schwefelsäure zeigt, jodometr. verfolgt, einen Kurvenverlauf fast übereinstimmend mit dem für Stärke berechneten.  $\beta$ -Dextrin zeigt im Gegensatz zum  $\alpha$ -Dextrin in W. sowie sofort nach der Auflsg. in 51%ig. Schwefel-

säure ein Red.-Vermögen gegen Jod entsprechend 15—20% des Gesamtverbrauchs bei der Hydrolyse. Zum Schluß wird auch beim  $\beta$ -Dextrin der volle Red.-Wert der Glucose erreicht. Der opt. Verlauf der Hydrolyse des  $\alpha$ -Dextrins zeigt, in einer Kurve aufgetragen, ein Maximum in einem Punkt, an dem etwa  $\frac{1}{5}$  der Aldehydgruppen freigelegt ist, u. mündet dann in die Kurve der Stärke ein. Die Enddröckung ist die der Glucose. Der Kurvenverlauf könnte auf mehrere rasch hydrolysierbare  $\beta$ -Bindungen neben vorwiegenden  $\alpha$ -Bindungen hindeuten. Cellobiose jedoch wurde bei der Acetolyse nicht gefunden.  $\beta$ -Dextrin zeigt auch einen Anstieg in der Kurve, mündet jedoch nicht in die der Stärke, endet aber auch bei der Drehung der reinen Glucose. Bei der Acetolyse drehen  $\alpha$ -,  $\beta$ - u.  $\gamma$ -Dextrinacetat tiefer als Glucoseacetat, alle drei notieren aufwärts u. erreichen zur gleichen Zeit wie Acetylstärke den Endwert der Glucose. Diese Aufwärtsbewegung ist von derselben geringen Geschwindigkeit wie die Spaltung der  $\beta$ -Bindungen in der Cellulose u. Cellobiose. Da Triacetylävoglucosan, ebenso die 1,6-Bindung des Heptacetylmaltoseanhydrids schon nach wenigen Minuten aufgespalten ist, muß Lävoglucosan als Kettenabschluß aller drei Dextrine aufgegeben werden. Da das vollmethylierte  $\alpha$ -Dextrin bei der Spaltung keine Tetramethylhexose liefert, fassen Vff. mit allem Vorbehalt große Ringe ins Auge. (Ber. dtsh. chem. Ges. 69. 1258—66. 10/6. 1936.)

BREDERECK.

**Karl Freudenberg, Alfons Janson, Erich Knopf und Alfred Haag, Zur Kenntnis des Lignins.** 15. Mitt. (14. vgl. C. 1935. II. 3110.) Vff. erhitzen Fichtenlignin mit KOH bis 210°. Nach Methylierung u. Oxydation der dabei entstandenen Abbauprod. wurden erhalten: Veratrumsäure (10—14%), Veratroylameisensäure (I), Isohemipinsäure (II) (2—4%), sowie eine höhermolekulare Säure (3%), die noch 2 Bzl.-Kerne enthält. II wurde als Dimethylester, C<sub>12</sub>H<sub>14</sub>O<sub>6</sub>, isoliert u. identifiziert. Über das Chinolinsalz gereinigte, dialysierte u. mit Diazomethan methylierte Ligninsulfonsäure liefert bei der Oxydation 1—2% Veratrumsäure u. Spuren von II. — Vff. geben einen Überblick über die Aufbereitung des Fichtenholzes: Durch Extraktion des Holzmehls mit h. A.-Bzl.-Gemisch werden Harze u. niedermolekulare Glieder der Ligninreihe entfernt (Ligninanteil A). Durch die folgende Extraktion mit verd. NaOH lösen sich wenig ligninartige Stoffe. Beim Ansäuern fallen Spuren dieser Ligninsubstanz aus (Ligninanteil B), beim Einengen wird ein aus Pentosen oder Uronsäure bestehendes Polysaccharid A gewonnen (1% des Holzes). Durch anschließende Extraktion mit Ameisensäure läßt sich ein Ligninanteil C u. ein Polysaccharidanteil B isolieren. Zur Aufarbeitung auf unl. Lignin wird nach 2 verschiedenen Methoden mit Schweizerlsg. behandelt u. mit 1%ig. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> gekocht. — Polysaccharid A besteht zu 75% aus Pentose; Polysaccharid A + B sind wahrscheinlich ident. Vff. bezeichnen die Ligninanteile A, B, C als ungeformtes Lignin. A + B ist im Fichtenholz verschwindend wenig, C (1—2% des Holzes) der Unters. zugänglich (enthält 15% OCH<sub>3</sub>). Nach Entfernung der Polysaccharide A u. B sowie des ungeformten Lignins verbleiben noch 90%, u. zwar 52 Teile Cellulose, 24 Teile unl. (geformtes) Lignin u. 14 Teile Hemicellulosen. Durch 10—12-malige Extraktion mit Schweizerlsg. hinterbleibt ein Prod. mit 15 Teilen Lignin u. 15 Teilen Cellulose. Letztere wird durch Schweizerlsg. leicht entfernt, wenn zwischen durch mit H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (1%) gekocht wird. — Obiges Aufbereitungsverf. auf Buchenholzmehl angewandt zeigt andere Verhältnisse. An verd. Alkali werden 25% (Polysaccharide u. ungeformtes Lignin) abgegeben. Mit Ameisensäure werden 8—10% entzogen. Nach Extraktion mit Schweizerlsg. — zwischendurch 1-maliges Kochen mit 1%ig. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> — verbleibt geformtes Lignin (12% des Holzes), das heller ist als das hellbraune Fichtenlignin. Buchenlignin enthält 21% OCH<sub>3</sub> u. liefert bei der Kalischmelze neben Protocatechusäure Gallussäure. — Das ungeformte Fichtenlignin ist dem polymeren Coniferylalkohol äußerst ähnlich. Bei der Oxydation des methylierten polymeren Coniferylalkohols erhielten Vff. jetzt 22% Veratrumsäure. Sie ziehen daher für den polymeren Coniferylalkohol eine Formel mit Seitenkettenpolymerisation in Betracht, wobei jedoch da u. dort auch Kernkondensation eingetreten sein kann. — Dimere Abkömmlinge des Phenylpropan finden sich in großer Mannigfaltigkeit im Pflanzenreich. Die Bzl.-Kerne liegen dabei in gleichen Anordnungen wie im Fichten- u. Buchenlignin vor. Vff. stellen fest, daß Sulfitalaugenlacton u. Olivil bei Verkochung mit verd. Mineralsäuren in alkalilösliche, amorphe Kondensationsprodd. übergehen, die dem polymeren Coniferylalkohol sowie dem ungeformten Fichten- u. Buchenlignin täuschend ähnlich sind. — Für das Ligninproblem spielt Dehydrodiisoeugenol eine Rolle, bei dessen Bldg. Kernkondensation u. Ringschluß zugleich eingetreten ist. — Bei den Arbeiten über Lignin suchen Vff. drei Fragenkomplexe zu beantworten: 1. Wie ist die Konst.

des fertig isolierten, unl., geformten Lignins? 2. Welche Umwandlungen erleidet das geformte Lignin bei der Aufbereitung? 3. Welcher Zusammenhang besteht zwischen geformtem u. ungeformtem Lignin? — Die bisherigen Beweise für die aromat. Natur des Fichtenholzlignins werden gestützt durch die Feststellung der Gallussäure unter Prodd. der Kalischmelze des Buchenlignins. — Bei Annahme, daß das geformte Lignin im Holz aus 5—10 Phenylpropaneinheiten besteht, sollten diese Aggregate bereits die Unlöslichkeit des fertigen isolierten Lignins besitzen. Vff. machen vorerst einen Unterschied zwischen geformtem genuinen u. geformtem präparierten Lignin (nach der Isolierung). Die geringere Rk.-Fähigkeit des letzteren läßt auf eine nachträgliche Kondensation bei der Isolierung schließen. Dreidimensionalen Aufbau u. morpholog. Eigg. fordern Vff. bereits vom geformten genuinen Lignin. Die chem. Eigg. des geformten genuinen Lignins würden sich wenig ändern, wenn beim Übergang zum präparierten Lignin weitere Kondensationen eintreten. — Im Gefüge des Lignins liegen mehrere einander nahestehende Grundbausteine vor, die auf verschiedene



Art u. dreidimensional verknüpft sind. Verknüpfung nach Schema III u. damit Kondensation nach Art des Dehydrodiisoeugenols ist durch die Auffindung der Hemipinsäure gestützt. Es bleibt offen, ob es das einzige Kondensationsprinzip ist. Was die Entstehung des Lignins anbetrifft, so halten Vff. es für ausgeschlossen, daß während der Aufbereitung Zucker in Phenylpropanderivv. übergeht. (Ber. dtsh. chem. Ges. 69. 1415—25. 10/6. 1936.)

BREDERECK.

**Pierre Mesnard**, *Über eine neue Gruppe von Komplexverbindungen: Die Cuprocyanwasserstoffverbindungen von Alkaloiden und organischen Basen.* Eine ganze Reihe dieser Verb. (vgl. GOLSE u. HUGOT, C. 1932. II. 738) wurde rein dargestellt u. untersucht. — Allgemeines Darst.-Verf.: wss. Lsg. eines Salzes der Base (bei solchen Basen, die nur unbeständige Salze bilden, unter Säurezusatz) mit einer mit  $H_2SO_4$  neutralisierten u. filtrierten, 5 Tage haltbaren Mischung gleicher Voll. 5%ig.  $CuSO_4 \cdot 5H_2O$ -Lsg. u. 6%ig. KCN-Lsg. (etwa  $CuCN \cdot 3KCN$  entsprechend) mischen, Nd., wenn amorph, w. in der Rk.-Fl. wieder lösen, verschlossen in Sägemehl eingepackt 12 Stdn. erkalten lassen, filtrern, mit W. waschen, an der Luft u. dann über  $H_2SO_4$  trocknen. — Allgemeines Analyseverf.: Base mit NaOH ausfällen, mit geeignetem Lösungsm. ausschütteln, 2—3-mal mit demselben waschen, Base entweder nach Abdest. des Lösungsm. wägen oder nach W.-Zusatz titrieren. Die ausgeschüttelte wss. Lsg., wenn trübe, ansäuern bis  $CuCN$  fällt, mit einigen Tropfen NaOH-Lsg. klären, W. ad 100 cem zumischen, 40 cem gegen Lackmus neutralisieren, 5 cem 0,2-n. NaOH-Lsg. u. 7 cem 2,71%ig.  $HgCl_2$ -Lsg. zusetzen, 10 Min. kochen [ $\rightarrow Hg(CN)_2$ ], weiter nach GOLSE (C. 1929. I. 2088). In den wenigen Fällen, in denen die Base nicht durch ein geeignetes, mit W. unmisches Lösungsm. entfernt werden konnte [Methylenblau, Pyridin,  $(CH_2)_6N_4$ , Antipyrin], muß CN' in ihrer Ggw. nach  $Hg(CN)_2 + Na_2S = HgS + 2NaCN$  argentimetr. bestimmt werden. In weiteren 40 cem obiger Lsg. Cu-Best. nach GOLSE (C. 1930. II. 2677). — Die Verb. sind mit Ausnahme derer des Nicotins u. des Atropins kristallisierbar. Die Verb. werden durch Laugen unter Ausscheidung der Base zers. FF. wegen Zers. beim Erwärmen nicht bestimmbar. — Theorie ihrer Bldg.: In ihrer Zus. entsprechen die Verb. folgenden 3 Typen:  $\alpha$ - $CuCN \cdot \beta$  (Base  $\cdot HCN$ ) (I),  $\alpha$ - $CuCN \cdot \beta$  (Base  $\cdot HCN$ )  $\cdot \gamma$ -HCN (II) u.  $\alpha$ - $CuCN \cdot \beta$  (Base  $\cdot HCN$ )  $\cdot \gamma$ -Base (bas. Verb.; III). Folgende Bldg.-Formeln kommen in Frage: für  $\beta < 3$ :  $CuCN \cdot 3KCN + x$  (Base  $\cdot HCl$ ) =  $CuCN \cdot x$  (Base  $\cdot HCN$ ) +  $(3-x)KCN + xKCl$ ; bei  $\beta > 3$ :  $2(CuCN \cdot 3KCN) + x$  (Base  $\cdot HCl$ ) =  $CuCN + CuCN \cdot x$  (Base  $\cdot HCN$ ) +  $(6-x)KCN + KCl$ . Das überschüssige HCN bei II wird aus  $KCN + H_2O = HCN + KOH$  entstanden gedacht. Cocainverb.,  $CuCN \cdot 4(C_{17}H_{21}NO_4 \cdot HCN) \cdot 4HCN$ ; p-Aminobenzoyldiäthylaminoäthanol [Novocain]-Verb.,  $CuCN \cdot (C_{13}H_{20}O_2N_2 \cdot HCN) \cdot HCN$ ; p-Aminobenzoyldibutylaminopropanol [Butyn]-Verb.,  $CuCN \cdot 2(C_{18}H_{30}O_2N_2 \cdot HCN) \cdot HCN$ ; Benzoyldiäthylaminodimethyläthylcarbinolverb.,  $3CuCN \cdot 4(C_{16}H_{26}O_2N_2 \cdot HCN) \cdot HCN$ ; Morphineverb.,  $CuCN \cdot 9(C_{17}H_{19}O_3N \cdot HCN) \cdot 7HCN$ ; Kodeinverb.,  $CuCN \cdot 4(C_{18}H_{21}O_3N \cdot HCN) \cdot 3HCN$ ; Äthylmorphineverb.,  $CuCN \cdot 5(C_{19}H_{23}O_3N \cdot HCN) \cdot 2HCN$ ; Benzylmorphineverb.,  $CuCN \cdot 4(C_{24}H_{25}O_3N \cdot$

HCN) · HCN; *Diacetylmorphin* [Heroin]-Verb.,  $\text{CuCN} \cdot 5 (\text{C}_{21}\text{H}_{23}\text{O}_5\text{N} \cdot \text{HCN}) \cdot 2 \text{HCN}$ ; *Phenylhydrazinverb.*,  $3 \text{CuCN} \cdot 4 (\text{C}_6\text{H}_5\text{N}_2 \cdot \text{HCN}) \cdot \text{HCN}$ ; *Sparteinverb.*,  $3 \text{CuCN} \cdot 2 (\text{C}_{15}\text{H}_{20}\text{N}_2 \cdot 2 \text{HCN})$ ; *Chininverb.*,  $\text{CuCN} \cdot 4 (\text{C}_{20}\text{H}_{24}\text{O}_2\text{N}_2 \cdot \text{HCN})$ ; *Cinchonidinverb.*,  $\text{CuCN} \cdot 8 (\text{C}_{19}\text{H}_{22}\text{ON}_2 \cdot \text{HCN})$ ; *Strychninverb.*,  $\text{CuCN} \cdot 2 (\text{C}_{21}\text{H}_{22}\text{O}_2\text{N}_2 \cdot \text{HCN})$ ; *Brucinverb.*,  $2 \text{CuCN} \cdot 5 (\text{C}_{23}\text{H}_{26}\text{O}_2\text{N}_2 \cdot \text{HCN})$ ; *Piperidinverb.*,  $\text{CuCN} \cdot 5 (\text{C}_5\text{H}_{11}\text{N} \cdot \text{HCN})$ ; *Methylenblauverb.*,  $2 \text{CuCN} \cdot 13 (\text{C}_{10}\text{H}_{18}\text{N}_3\text{S} \cdot \text{HCN}) \cdot 5 \text{HCN}$ ; *Nicotinverb.*,  $\text{CuCN} \cdot 2 (\text{C}_{10}\text{H}_{14}\text{N}_2 \cdot \text{HCN}) \cdot 1,5 \text{HCN}$ ; *Atropinverb.*,  $2 \text{CuCN} \cdot 3 (\text{C}_{17}\text{H}_{23}\text{O}_3\text{N} \cdot \text{HCN}) \cdot 3 \text{HCN}$ ; *Hordeanverb.*,  $\text{CuCN} \cdot (\text{C}_{10}\text{H}_{15}\text{ON} \cdot \text{HCN}) \cdot \text{HCN}$ ; *l-Ephedrinverb.*,  $\text{CuCN} \cdot 6 (\text{C}_{10}\text{H}_{15}\text{ON} \cdot \text{HCN}) \cdot 5 \text{HCN}$ ; *Coffeinverb.*,  $4 \text{CuCN} \cdot (\text{C}_8\text{H}_{10}\text{O}_2\text{N}_4 \cdot \text{HCN})$ ; *Anilinverb.*,  $\text{CuCN} \cdot 9 (\text{C}_6\text{H}_7\text{N} \cdot \text{HCN})$ ; *Pyramidonverb.*,  $\text{CuCN} \cdot 4 (\text{C}_{13}\text{H}_{17}\text{ON}_3 \cdot \text{HCN}) \cdot 3 \text{HCN}$ ; *Pyridinverb.*,  $4 \text{CuCN} \cdot 3 (\text{C}_5\text{H}_5\text{N} \cdot \text{HCN}) \cdot 9 \text{HCN}$ ; *Hexamethylentetraminverb.*,  $\text{CuCN} \cdot 5 (\text{C}_6\text{H}_{12}\text{N}_4 \cdot \text{HCN})$ ; *Antipyrinverb.*,  $6 \text{CuCN} \cdot (\text{C}_{11}\text{H}_{12}\text{ON}_2 \cdot \text{HCN}) \cdot 12 \text{C}_{11}\text{H}_{12}\text{N}_2\text{O}$ ; *Chinolinverb.*,  $5 \text{CuCN} \cdot (\text{C}_9\text{H}_7\text{N} \cdot \text{HCN}) \cdot 4 \text{C}_9\text{H}_7\text{N}$ . — 23 Mikrophotogramme obiger Verb. im Original. (Bull. Trav. Soc. Pharmac., Bordeaux 74. 35—56. 1936. Bordeaux, Fac. Méd. Pharmac.) DEGNER.

**Kojiro Saito und Harusada Suginome**, *Über die Alkaloide der weißen Nieswurz.*

II. *Isolierung von Alkaloiden aus den sogenannten harzigen Stoffen.* (I. vgl. C. 1934. I. 2771.) Die früher erhaltenen Harze wurden mit verd. Essigsäure behandelt, um den I. Teil zu entfernen, welcher mit  $\text{NH}_4\text{OH}$  den früher beschriebenen ähnliche Alkaloide lieferte; *Jervin* wurde isoliert. Diese Extraktion wurde wiederholt, bis die Basenausbeute 0,5%<sub>0</sub> des Ausgangsmaterials betrug. Das in verd. Essigsäure unl. braune Pulver wurde sodann kontinuierlich mit Ä. behandelt, wodurch ölige Stoffe u. phenol. Substanzen entfernt wurden. Darauf wurde das braune Pulver mit verd. Lauge in Basen (glatt I. in verd. Essigsäure) u. saure Substanzen (Phenolsäuren, Angelicasäure, eine Säure von F. 102°) zers. Die rohen Basen wurden wie früher durch fraktionierte Fällung in 7 Fraktionen zerlegt; jede Fraktion wurde mit alkoh. HCl neutralisiert. Die 4 ersten Fraktionen lieferten krystallines *Jervinhydrochlorid*. — Die sogen. harzigen Stoffe in den Wurzeln von *Veratrum grandiflorum* Loes. fil. können also als ein Gemisch von salzartigen Substanzen angesehen werden, bestehend aus Alkaloiden, Säuren u. phenol. Substanzen. Die Hauptbestandteile derselben sind wahrscheinlich Molekülverb. von Alkaloiden u. phenol. Verb., während die in W. l. Säuren mit den Alkaloiden als Ester verbunden sind. (Bull. chem. Soc. Japan 11. 168—71. März 1936. [Orig.: engl.]) LINDENBAUM.

**Kojiro Saito, Harusada Suginome und Michio Takaoka**, *Über die Alkaloide der weißen Nieswurz.* III. *Versuche über die Konstitution des Jervins.* (II. vgl. vorst. Ref.) *Jervin* (I) reagiert wie ein sekundäres Amin, denn es liefert ein *N-Methylderiv.*, von welchem weiter ein *Jodmethylat* erhalten werden kann, u. ferner ein *Nitrosodriv.*  $\text{OCH}_3$  oder CO sind nicht vorhanden. Zwei O-Atome scheinen in Form einer Methylendioxygruppe vorzuliegen (rötlichbraune Färbung mit konz.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  + Phloroglucin); das dritte O-Atom gehört einem alkoh. OH an. I liefert bei gelinder Acetylierung ein *N-Acetylderiv.* u. bei stärkerer Acetylierung ein *O,N-Diacetylderiv.*; aus diesem spaltet alkoh. Alkali zuerst das O-ständige, dann das N-ständige Acetyl ab. Entsprechend bildet N-Methyl-I noch ein *Monoacetylderiv.* Die 2 akt. H-Atome des I wurden auch mittels des ZEREWITNOW-Verf. nachgewiesen. Die Formel des I kann somit in  $\text{C}_{25}\text{H}_{33}(\text{NH})(\text{O}_2 > \text{CH}_2)(\text{OH})$  aufgel. werden.

Versuche. Reinigung des I durch Erwärmen mit alkoh. KOH, Einengen, Verd. mit W. u. Waschen des Nd. Aus A. Nadeln, F. 243,5—244,5° (im auf 180° vorerhitzten Bad),  $[\alpha]_D^{21} = -150^\circ$  in absol. A. Gibt mit konz. HCl keine Färbung. Lsg. in k. konz.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  gelb, nach kurzer Zeit orange, grün u. schließlich farblos. I zers. sich an der Luft langsam, ist aber im geschlossenen Gefäß haltbar. — *N-Methyljervin*,  $\text{C}_{27}\text{H}_{39}\text{O}_3\text{N}$ ,  $\text{H}_2\text{O}$ . 1. Lsg. von I in  $\text{CH}_3\text{OH}$  mit äth.  $\text{CH}_2\text{N}_2$ -Lsg. über Nacht stehen gelassen, verdampft, mit Ä. aufgenommen, Filtrat wieder verdampft. 2. I in A. mit  $\text{CH}_3\text{J}$  u. KOH 2 Stdn. erhitzt, Filtrat verdampft, mit W. gewaschen. Aus verd. A. Krystalle, F. 201—202°, im Vakuum bei 120° wasserfrei. — *N-Methyljervinjodmethylat*. 1. Voriges mit  $\text{CH}_3\text{J}$  im Rohr 6 Stdn. auf 100° erhitzt,  $\text{CH}_3\text{J}$  abdest. 2. I in  $\text{CH}_3\text{OH}$  mit  $\text{CH}_3\text{J}$  u.  $\text{K}_2\text{CO}_3$  3 Stdn. erhitzt, Filtrat verdampft. Rosetten, F. ca. 247° (Zers.). — *Chlormethylat*,  $\text{C}_{26}\text{H}_{32}\text{O}_3\text{NCl}$ . Voriges in verd. A. mit feuchtem AgCl umgesetzt, Filtrat verdampft. Aus absol. A. Nadeln, F. 252° (Zers.). — *N-Nitrosojervin*,  $\text{C}_{26}\text{H}_{36}\text{O}_4\text{N}_2$ . Aus I in 2-n. Essigsäure mit  $\text{NaNO}_2$ -Lsg. Aus A., F. 251—252° (Zers.). — *Tetrahydrojervin*. I in Eg. mit  $\text{PtO}_2$  hydriert (1 Mol. H schnell, das 2. Mol. sehr langsam absorbiert), mit W. verd., Filtrat mit Alkali gefällt. Aus Bzl. + PAe. Nadeln, F. 208—210°. In A. mit HCl das *Hydrochlorid*,  $\text{C}_{26}\text{H}_{32}\text{O}_3\text{NCl}$ , Nadeln, F. > 360°. —

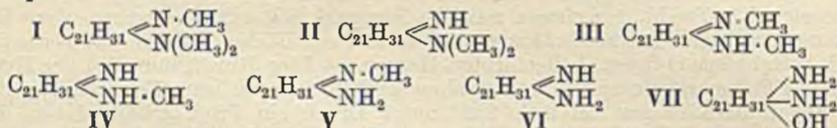
*N-Acetyljervin*,  $C_{28}H_{39}O_4N, H_2O$ . I in Acetanhydrid gel., nach Stehen über Nacht mit W. zers. Aus verd. A. derbe Krystalle, F. 161—162° (Zers.), im Vakuum bei 115° wasserfrei. — *O,N-Diacetyljervin*,  $C_{30}H_{41}O_5N$ . I mit Acetanhydrid 1½ Stde. gekocht, Anhydrid im Vakuum abdest., erst mit  $CH_3OH$ , dann mit W. behandelt. Aus verd. A. Rosetten, F. 176—177°. — *O-Acetyl-N-methyljervin*,  $C_{29}H_{41}O_4N$ . Aus N-Methyl-I wie vorst. Aus verd. A. Nadelrosetten, F. 186—187°. (Bull. chem. Soc. Japan 11. 172—76. März 1936. Sapporo [Japan], Univ. von Hokkaido. [Orig.: engl.] LB.

**Huang-Minlon**, Über die Alkaloide der chinesischen *Corydalis*knollen (*Corydalis ambigua*, „*Yen-Hu-So*“). In den Wurzelknollen der chines. *Corydalis*, *Corydalis ambigua* Yen-Hu-So, stellte CHOU (C. 1928. I. 3083. 1929. I. 1705. II. 3156. 1933. II. 1195. 1935. I. 79) 13 Alkaloide fest, von denen 4 konstitutionell aufgeklärt sind. In einer neuen Unters. wurde die Droge mit Al-Sulfat angesäuert u. mit Bzl. extrahiert (Fraktion A), dann die M. mit  $NH_3$ -Gas gesätt. u. erneut mit Bzl. ausgezogen (Fraktion B), dann die verbliebene Droge mit 96°/ig. sd. A. extrahiert (Fraktion C). — Fraktion A enthielt die Hauptmenge des *Corydalins*; ein äth. Öl von scharfem Geruch u. Geschmack, das sicher an der physiol. Wrkg. der Droge beteiligt ist; u. neutrale Nadeln vom F. 84—86°, deren Identität mit dem *Dimyristylalkohol* von HAROLD-EPPSON (C. 1935. II. 1748) noch untersucht werden soll. — In Fraktion B befand sich die Hauptmenge der tert. Basen. Isoliert wurden *Protopin*, *Corybulbin* (beide schon früher festgestellt), das mit *Corydalis B* (der irrigen Zus.  $C_{20}H_{23}O_4N$ ) von CHOU (l. c.) u. mit der von HEYL (Apotheker-Ztg. 1910. 17. 137) aus *Corydalis aurea* isolierten Base vom F. 148—149° ident. *d,l-Tetrahydropalmin*,  $C_{21}H_{25}O_4N$ , Blättchen, F. 148—149°, das auch nach dem Verf. von SPÄTH (Ber. dtsh. chem. Ges. 59 [1926]. 1496) aus *d,l-Tetrahydroberberin* synthetisiert wurde; in sehr geringer Menge das mit *Corydalis E* von CHOU (l. c.) ident. *d,l-Tetrahydrocoptisin* u. wenige Krystalle wahrscheinlich des wohl mit *Corydalis D* von CHOU (l. c.) ident. *l-Tetrahydrocoptisins*, das GO (C. 1931. I. 791) in korean. *Corydalis* aufgefunden hat. — Aus Fraktion C werden die quartären Basen als Pikrate ausgefällt. Festgestellt wurden *Coptisin*, das durch Red. zu *d,l-Tetrahydrocoptisin* (Vergleich mit synthet. Prod. u. Dehydrierung mit Hg-Acetat zu *Coptisin*) identifiziert wurde, sowie *Dehydrocorydalin*, das schon von MAKOSHI (Arch. Pharmaz. Ber. dtsh. pharmaz. Ges. 246 [1908]. 381) gefunden worden war. (Ber. dtsh. chem. Ges. 69. 1737—44. 8/7. 1936. Yangchow, China; Würzburg, Univ.)

BEHRLE.

**Salimuzzaman Siddiqui**, Die Alkaloide von *Holarrhena antidiysenterica*. IV. Das Vorkommen von zwei weiteren neuen Basen in der Rinde von indischer *Holarrhena* und ihre Beziehung zu *Conessin* und *Holarrhimin*. (III. vgl. C. 1935. II. 856.) Je nach Zahl u. Stellung der  $CH_3$ -Gruppen an den beiden N-Atomen des Conessinkerns  $C_{21}H_{31}N_2$  sind theoret. 6 Basen von diesem Grundkörper ableitbar. Von diesen findet sich die ditertiäre Base *Conessin* (I) zu ca. 0,4% in ind. *Holarrhenarinde*. Die später aus Rinde u. Samen dieser Pflanze in ca. 1/10 dieser Menge isolierten Basen *Conessimin*, *Isoconessimin* u. *Conimin* erwiesen sich durch Methylierung zu *Conessin* u. Demethylierung von *Conessin* mit  $BrCN$  als Norbasen II, III u. IV. Vf. versuchte nun zu ermitteln, ob die restlichen Basen V u. VI ebenfalls in der Pflanze vorkommen u. ob sie durch geeignete Demethylierungsverf. aus *Conessin* erhältlich sind. VI ist von besonderem Interesse, weil sich seine Zus. von der des O-haltigen *Holarrhamins*  $C_{21}H_{36}ON_2$  um 1  $H_2O$  unterscheidet. Verss. zur Synthese von V u. VI waren bisher erfolglos. Es gelang aber, aus den Mutterlaugen vom *Holarrhaminsulfat* die Hydrochloride zweier Basen (*Conamin* u. *Conarrhimin*) zu isolieren, deren Eigg. für die Konst. V u. VI sprechen. Indessen wurde *Conamin* nur in geringer Menge, u. *Conarrhimin* nicht frei von *Holarrhimin* erhalten, in das es beim Umkrystallisieren aus h. Lösungsm. infolge Aufnahme von Feuchtigkeit allmählich übergeht. *Conarrhimin* u. *Holarrhimin* bilden außerdem wie andere Basen dieser Reihe scharf schm. Eutektika (F. 160—175°). Die Unters. dieser Gemische gibt eine Erklärung für die Isolierung von *Kurchicin* (GHOSH u. GHOSH, C. 1928. II. 2258). Das *Conkurchin* von  $C_{20}H_{32}N_2$  von BERTHO (C. 1933. I. 3721) ist wahrscheinlich überwiegend *Conarrhimin*; *Conessidin*,  $C_{21}H_{32}N_2$  desselben Autors läßt sich möglicherweise mit *Conamin* oder *Conimin*  $C_{22}H_{36}N_2$  identifizieren. — *Holarrhimin* liefert ein N-Tetramethylderiv., das noch ein acylierbares OH enthält, die Formel kann also nach VII aufgel. werden. Die Ggw. von 2  $NH_2$ -Gruppen geht auch aus der Bldg. einer N-freien Substanz bei der Einw. von  $HNO_2$  hervor. Die abweichende Angabe (3 statt 5 akt. H-Atome) von SIDDIQUI u. PILLAY (C. 1933. I. 2122) ist wahrscheinlich auf ein teilweises Versagen der ZEREWITNOW-Rk. zurückzuführen. — *Conarrhimin* bildet nach den vorliegenden Unters. die Muttersubstanz

der Holarrhenaalkaloide, in die es einerseits durch Methylierung zu I—V, andererseits durch hydrolyt. Aufspaltung des N-Rings zu VII übergeht. VII ist möglicherweise der Ausgangspunkt einer zweiten Reihe von Methylierungsprodd.; das Vork. solcher Verbb. wird durch die Tatsache wahrscheinlich, daß man bei der Methylierung der Gesamtalkaloide mehr N-Tetramethylholarrhimin erhält als dem in der Rinde vorhandenen Holarrhimin entspricht. — Das offenbar unreine *Lettocin*, C<sub>17</sub>H<sub>25</sub>O<sub>2</sub>N, von PEACOCK u. CHOWDURY (C. 1935. II. 1368) ist wahrscheinlich ein Oxydations- u. Abbauprod. des Holarrhimsins.



Versuche. *Conamin*, C<sub>22</sub>H<sub>36</sub>N<sub>2</sub> wird aus den Mutterlaugen des nach C. 1933. I. 2122 dargestellten Holarrhimsinsulfats durch Überführen in das HCl-Salz u. wiederholtes Umkrystallisieren aus PAe. + wenig Essigester isoliert. Nadeln aus PAe., F. 130°, [α]<sub>D</sub><sup>28</sup> = -19° in absol. A. Enthält 1 NCH<sub>3</sub>. HCl-Salz, l. in W., unl. in 100<sup>o</sup>/<sub>ig</sub>. HCl. Die bei der Isolierung des Conamins als wl. Anteil erhaltene Base vom F. 159 bis 160° ist ein Gemisch von ca. 2 Teilen Holarrhimin u. 1 Teil Conarrhimin; sie geht ebenso wie die gleichfalls in den wl. Anteilen vorhandene, offenbar dem Kurcubin entsprechende Base vom F. 173—175° bei wiederholtem Erhitzen mit Äthylacetat u. W. auf 100° in *Holarrhimin*, C<sub>21</sub>H<sub>35</sub>ON<sub>2</sub>, F. 182—183°, über. — *Nitrosooxyapocarrhimin*, C<sub>21</sub>H<sub>32</sub>O<sub>2</sub>N<sub>2</sub>, durch Einw. von NaNO<sub>2</sub> u. Eg. auf die Mutterlaugen von Conamin u. 160° Base. Schwach gefärbtes Krystallpulver aus PAe., sintert bei 145°, F. 160—163°. — *N-Tetramethylholarrhimin*, C<sub>25</sub>H<sub>44</sub>ON<sub>2</sub>, durch Kochen von Holarrhimin mit CH<sub>2</sub>O u. HCO<sub>2</sub>H bis zum Aufhören der CO<sub>2</sub>-Entw.; entsteht auf gleiche Weise bei der Methylierung der gemischten Holarrhenaalkaloide. Prismen aus A., F. 233—235°. [α]<sub>D</sub><sup>32</sup> = -45,5° in absol. A. HCl-Salz, Nadeln, F. 315—316° (Zers.). HJ-Salz, Prismen, F. 302—303° (Zers.). HBr-Salz, Nadeln, F. 306—307°. *Pikrat*, gelbes Krystallpulver aus W., sintert bei 225°, schm. bei 272—275°. C<sub>25</sub>H<sub>44</sub>ON<sub>2</sub> + H<sub>2</sub>PtCl<sub>6</sub>, Prismen, F. 251 bis 252°. *Jodmethylat*, C<sub>26</sub>H<sub>47</sub>ON<sub>2</sub>·J, Krystalle aus Bzl., F. 286—287°. — *O-Benzoyl-N-tetramethylholarrhimin*, C<sub>32</sub>H<sub>48</sub>O<sub>2</sub>N<sub>2</sub>, aus N-Tetramethylholarrhimin, C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>·COCl u. NaOH. Nadeln aus Ä.-PAe., F. 176°. C<sub>32</sub>H<sub>48</sub>O<sub>2</sub>N<sub>2</sub> + HCl, Nadeln, sintert bei 163°, F. 237—238° (Zers.). *Pikrat*, citronengelbes Krystallpulver, gibt bei 105—160° Feuchtigkeit ab, zers. sich bei 205—210°. *O-Acetyl-N-tetramethylholarrhimin*, C<sub>27</sub>H<sub>46</sub>O<sub>2</sub>N<sub>2</sub>, mit Acetanhydrid u. Na-Acetat auf dem W.-Bad. Stäbchen aus Ä. oder PAe. beim Verdunsten, F. 139—140°. HCl-Salz, hygroskop. Pulver, sintert von 230° an, F. 273° (Zers.). *Pikrat*, gelbes Krystallpulver, gibt von 105° an W. ab, schm. bei 160°, zers. sich bei 202—205°. (Proc. Indian Acad. Sci. Sect. A. 3. 249—56. Mit 1 Tafel. März 1936.)

OSTERTAG.

Salimuzzaman Siddiqui und Rafat Husain Siddiqui, *Die Alkaloide von Holarrhena antidysenterica*. V. Studien über Holarrhimin. (IV. vgl. vorst. Ref.) Holarrhimin (I) gibt mit 4 Mol C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>·COCl ein Di- u. ein Tribenzoylderiv., mit überschüssigem Acetanhydrid + Na-Acetat ein Triacylderiv., mit 2 Mol CH<sub>3</sub>J ein Bisjodmethylat. Dieses liefert mit NaOH oder Ag<sub>2</sub>O unerwarteterweise Monomethylholarrhimin; wahrscheinlich wird bei der Einw. von Alkali CH<sub>3</sub>·OH abgespalten. Die bei der Einw. von HNO<sub>2</sub> auf I entstehende N-freie Substanz (vgl. vorst. Ref.) gibt offenbar infolge Ggw. einer Verunreinigung für die erwartete Formel C<sub>21</sub>H<sub>34</sub>O<sub>2</sub> zu hohe C-Werte; nach dem Verh. gegen Br enthält sie ebenso wie I nur eine Doppelbindung. — *Tribenzoylholarrhimin*, C<sub>42</sub>H<sub>58</sub>O<sub>2</sub>N<sub>2</sub>, aus I u. 4 Mol C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>·COCl in Pyridin. Prismen aus Chlf., F. 269—270°. Daneben *Dibenzoylholarrhimin*, C<sub>38</sub>H<sub>54</sub>O<sub>2</sub>N<sub>2</sub>, halbkristallin. Pulver, zers. sich bei 115°. — *Triacytylholarrhimin*, C<sub>27</sub>H<sub>42</sub>O<sub>4</sub>N<sub>2</sub>, aus I, Acetanhydrid u. Na-Acetat auf dem W.-Bad. Nadeln mit ca. 1 H<sub>2</sub>O aus Methanol u. Aceton, F. 249—250°. — *Holarrhimidibromid* („*Dibromholarrhimin*“), C<sub>21</sub>H<sub>36</sub>ON<sub>2</sub>Br<sub>2</sub>, aus I u. 1 Mol Br in Chlf., F. 290—295° (mit Ä. gewaschen) bzw. 226—228° (Zers.) (aus der essigsauren Lsg. mit NaOH gefällt). — *Holarrhimidijodmethylat*, C<sub>23</sub>H<sub>32</sub>ON<sub>2</sub>J<sub>2</sub>, aus I u. CH<sub>3</sub>J (2,3 Mol) in Chlf. bei gewöhnlicher Temp. Krystalle aus A., F. 278°. *Methylholarrhimin*, C<sub>22</sub>H<sub>38</sub>ON<sub>2</sub>, aus dem vorigen mit NH<sub>3</sub> oder NaOH oder besser mit frisch gefälltem Ag<sub>2</sub>O. Nadeln mit 1 H<sub>2</sub>O aus Methanol u. Ä., F. 170°. C<sub>22</sub>H<sub>38</sub>ON<sub>2</sub> + 2 HCl, halbkristallin. Pulver, F. 266° (Zers.). 2 C<sub>22</sub>H<sub>38</sub>ON<sub>2</sub> + H<sub>2</sub>PtCl<sub>6</sub>, goldgelbes Pulver, F. 245° (Zers.).

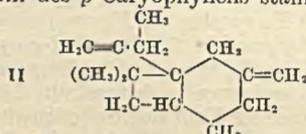
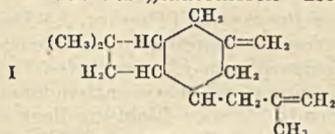
*Pikrat*, citronengelbe Nadeln aus A. u. W., F. 205°. (Proc. Indian Acad. Sci. Sect. A. 3. 257—60. März 1936. Delhi, A. & U. TIBBI College.) OSTERTAG.

**H. I. Waterman, J. J. Leendertse und W. A. A. Blanche Koelensmid**, *Polymerisation von Pinen*. (Vgl. C. 1935. II. 361.) Durch 4-std. Einw. von 12—25% AlCl<sub>3</sub> auf mit 2/3 Gewichtsteilen Pentan verd. *Pinen* aus Sumatratropentinöl (Kp.<sub>760</sub> 156,8 bis 157,2°, n<sub>D</sub><sup>20</sup> = 1,4655, D.<sub>20</sub> 0,8583) bei —15° entstehen hochmolekulare Prodd. von stark cycl. Charakter. Bei gewöhnlicher Temp. kann die Rk. explosionsartig verlaufen. Die aus der spezif. Refraktion der in Ggw. von Ni-Kieselgur bei 200—250° hydrierten Rk.-Prodd. berechnete mittlere Ringzahl läßt auf eine wahre, ohne Ringöffnung verlaufende Polymerisation schließen. Ein erheblicher Teil des Polymerisationsprod. besteht aus O-freien, hellgefärbten Harzen. — Eine Ringöffnung bei der Hydrierung des Polymerisationsprod. ist unwahrscheinlich, da man beim Erhitzen von Pinen mit H<sub>2</sub> u. Ni-Kieselgur auf 200—250° unter Druck ein Prod. erhält, dessen Eigg. (n<sub>D</sub><sup>20</sup> = 1,4593, D.<sub>20</sub> 0,8495) ziemlich gut mit denen des Pinans übereinstimmen. *Pinan*, aus Pinen u. H<sub>2</sub> + Pd-Kohle bei gewöhnlicher Temp. (bei höherer Temp. erfolgt Ringöffnung), D.<sub>20</sub> 0,8561, n<sub>D</sub><sup>20</sup> = 1,4592, n<sub>D</sub><sup>20</sup> = 1,4616, n<sub>D</sub><sup>20</sup> = 1,6677, n<sub>p</sub><sup>20</sup> = 1,4727. (Recueil Trav. chim. Pays-Bas 55. 7—12. 15/1. 1936. Delft, Univ.) G.

**Georges Dupont und Raymond Dulou**, *Über die Pyronene*. (Vgl. C. 1935. II. 2959.) Die weiteren Unterss. zeigen die chem. Individualität der *Pyronene* u. bestätigen die Ggw. von 2 konjugierten Doppelbindungen in ihren Formeln. — 1. Die RAMAN-Spektren weisen sehr intensive Strahlen für Doppelbindungen auf, deren Frequenz sehr niedrig ist (1595 für den stark dominierenden Strahl). — 2. Die Hydrierung mit Na u. A. ist schwierig, gelingt aber durch wiederholte Behandlung. Dabei wird der Strahl 1595 schwächer, u. es erscheint ein Strahl 1671, charakterist. für eine Kerndoppelbindung an tertiären C-Atomen. — Bei der Hydrierung mit RANEY-Ni in der Kälte unter Atmosphärendruck werden 2 H aufgenommen. Der Strahl 1595 verschwindet.  $\alpha$ -Pyronen liefert ein Gemisch von 3 KW-stoffen (Strahlen 1673, 1658 u. 1647),  $\beta$ -Pyronen ein Gemisch von 2 KW-stoffen (Strahlen 1673, teilweise herrührend von Carvomenthen, u. 1648). — Hydriert man mit Pt u. unterbricht nach Aufnahme von 2 H, so erhält man aus  $\alpha$ -Pyronen einen ziemlich reinen KW-stoff, welcher sich nach den Spektren auch im Hydrierungsprod. des  $\beta$ -Pyronens u. in den Hydrierungsprodd. mit Na oder Ni findet. — 3. Mit den Pyronenen lassen sich Diensynthesen ausführen. Vff. haben zu diesen Verss. inakt. Pyronene verwendet, dargestellt aus d,l-Pinen. Durch 3-std. Erhitzen mit Acrolein im Rohr auf 110° wurden *Aldehyde* C<sub>12</sub>H<sub>19</sub>·CHO erhalten. Bei  $\alpha$ -Pyronen reichen Fraktionen betrug die Ausbeute ca. 50%. Kp.<sub>15</sub> 123°, D.<sub>20</sub> 0,973, n<sub>D</sub><sup>20</sup> = 1,4919, M<sub>D</sub> = 57,24 (ber. 57,38); RAMAN-Spektrum im Original; *Semicarbazon*, F. 209—210°. Bei  $\alpha$ -Pyronen reichen Fraktionen überstieg die Ausbeute kaum 10%, u. das Prod. war ein Gemisch des vorst. Aldehyds mit einem anderen; *Semicarbazon*, F. unscharf 204—205°. — Durch 24-std. Kochen mit Maleinsäureanhydrid in Bzl. u. Hydrolyse mit NaOH wurden 2 *Säuren* C<sub>12</sub>H<sub>18</sub>(CO<sub>2</sub>H)<sub>2</sub>, FF. 195° ( $\alpha$ -Deriv.) u. 154° ( $\beta$ -Deriv.), erhalten. —  $\alpha$ -Pyronen lieferte ein *Nitrosochlorid*, F. 103°. Andere krystalline Derivv. konnten nicht erhalten werden. (C. R. hebdom. Séances Acad. Sci. 202. 1861—63. 2/6. 1936.) LINDENBAUM.

**G. R. Ramage und J. L. Simonsen**, *Die Caryophyllene*. IV. (III. vgl. C. 1936. I. 2359.) Für Caryophyllensäure u. Norcaryophyllensäure wurde früher (C. 1935. I. 1064) cis-Konfiguration angenommen. Zur Durchführung synthet. Verss. war eine Bestätigung der Konfiguration notwendig, um so mehr, als RYDON (C. 1936. II. 628) bzw. RUZICKA, ZIMMERMANN u. HUBER (C. 1936. I. 4300) zeigten, daß Norcaryophyllensäure (F. 126°) trans-Konfiguration besitzt; die cis-Säure besitzt den F. 149 bis 150°. Da früher (C. 1936. I. 348) Caryophyllensäure zur Norcaryophyllensäure vom F. 126° abgebaut werden konnte, war zu vermuten, daß auch ersterer trans-Konfiguration zukommt, was auch bestätigt werden konnte. *trans-d-Caryophyllensäure* (F. 80 bis 81°) liefert mit Essigsäureanhydrid das Anhydrid der cis-Säure, die aus diesem mit W. erhalten wird. *cis-Caryophyllensäure*, die schwach links dreht, besitzt F. 77—78°; durch Darst. der Dianilide sind die beiden Säuren gut zu unterscheiden. Die zuerst von SEMMLER u. MAYER (Ber. dtsh. chem. Ges. 44 [1911]. 3662; vgl. auch III. Mitt.) dargestellte Ketosäure C<sub>11</sub>H<sub>18</sub>O<sub>3</sub> sollte nach diesen Autoren bei der Oxydation mit NaOBr nicht Homocaryophyllensäure, sondern in anormaler Rk. Caryophyllensäure u. asymm. Dimethylbernsteinsäure liefern. Wiederholung der Oxydation mit reiner Säure ergab jedoch in Übereinstimmung mit RUZICKA u. WIND (C. 1931. I. 3002) in n. Rk. *Homocaryophyllensäure*. Auf Grund der früher (III. Mitt.) für  $\beta$ - u.  $\gamma$ -Caryophyllen an-

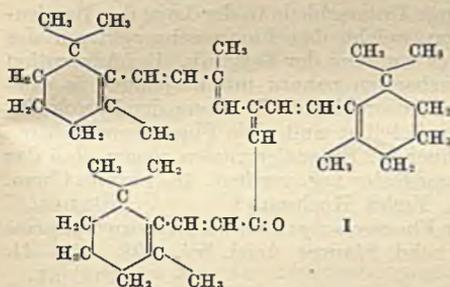
genommenen Konst. sollte Oxydation des  $\gamma$ -Caryophyllennitroschlorids obige Ketsäure liefern. Vorläufige Verss. mit **W. G. Wainwright** ergaben jedoch, daß bei der Ozonolyse in der Hauptsache neutrale Prodd. entstehen, so daß die Konst. des  $\gamma$ -Caryophyllens besser nach **I** oder **II** anzunehmen ist. Sollte dieses richtig sein, so müßte die Ketsäure aus der „tautomeren“ Isopropylidenform des  $\beta$ -Caryophyllens stammen.



Versuche. *cis*-Caryophyllensäure,  $\text{C}_9\text{H}_{14}\text{O}_4$ , trans-d-Caryophyllensäure mit Essigsäureanhydrid auf 220° erhitzt (6 Std.) u. erhaltenes Anhydrid,  $\text{C}_9\text{H}_{12}\text{O}_3$ , Kp.<sub>12</sub> 157 bis 158°, mit W. gekocht, glasige Prismen, F. 77—78°,  $[\alpha]_{\text{D}}^{20} = -7,40$  (in Chlf.,  $c = 3,645$ ); liefert mit Cu-Acetat ein wl. *Cu-Salz*; *Dianilid*,  $\text{C}_{21}\text{H}_{24}\text{O}_2\text{N}_2$ , Nadeln aus verd. A., F. 190°. — *trans*-Caryophyllensäuredianilid, Platten aus Cyclohexanon, F. 282°, wl. in A. u. Aceton; *Di-p-phenylphenacylester*,  $\text{C}_{37}\text{H}_{34}\text{O}_6$ , Nadelbälle aus A., F. 121—122° (Sintern bei 117°). — *Homocaryophyllensäure*, durch Oxydation des Na-Salzes der über das Semicarbazon gereinigten Ketsäure  $\text{C}_{11}\text{H}_{18}\text{O}_3$  mit NaOBr, ölig; *Dianilid*,  $\text{C}_{22}\text{H}_{26}\text{O}_2\text{N}_2$ , Platten aus verd. A., F. 179—180°; Diamid u. Di-p-phenylphenacylester konnten nicht kristallin erhalten werden. (J. chem. Soc. London 1936. 741—42. Juni. Bangor, Univ., College of North Wales.)

SCHICKE.

**H. Vogel** und **M. Stohl**, *Über terpenoide Ringsysteme*. II. Mitt. *Über das Polyjonon*. (I. vgl. C. 1933. II. 2815.) *Polyjonon* (I) unterliegt leicht der Autoxydation; die hierbei auftretenden Farb- u. Löslichkeitsänderungen (Tabelle s. Original) entsprechen im allgemeinen den an Carotinoiden beobachteten Erscheinungen. Eine



äth. Lsg. von **I** färbt 25—30%ig. HCl tiefviolett, analog dem Verh. von *Fucoxanthin*, *Violaxanthin* u. *Capsanthin* (WILLSTÄTTER, KUHN). **I**,  $\text{C}_{39}\text{H}_{56}\text{O}$ , ist wahrscheinlich analog gebaut wie das von POSTOWSKI u. LUGOWKIN (C. 1933. I. 1437) aus Benzylidenacetone dargestellte Kondensationsprod., dem es in allen Eigenschaften gleicht. Für **I** wird daher Konst. **I** vorgeschlagen; die Farbrkk. werden durch die konjugierten F u. die CO-Gruppe gut erklärt. — **I** besitzt nach Verss. von SCHEUNERT im Wachstumsvers. an Ratten

keine Vitamin-A-Wrkg. Wegen des harzartigen Charakters von **I** ziehen Vf. eine Beziehung zu den *Resenen* u. ein Vork. in der Natur in Betracht.

Versuche. Reinigung des Rohprod. In Chlf. aufnehmen, mit NaOH u. W. säurefrei waschen, mit  $\text{MgSO}_4$  trocknen u. aus Trockne dampfen. Sirupösen Rückstand aus konz. PAe.-Lsg. mit A. fällen. (Ber. dtsh. chem. Ges. 69. 1573—75. 8/7. 1936. Schreckenstein a. d. Elbe.)

VETTER.

**Torizo Takahashi**, *Über die Isomeren des Bixins und Methylbixins und über die Darstellung von Dihydromethylbixin aus Dihydrobixin*. (Vgl. KARRER u. Vf., C. 1933. I. 3572.) Nach HERZIG u. FALTIS (C. 1923. I. 1328) soll bei Einw. von 3%ig. methanol. HCl auf *labiles Bixin* keine Umlagerung eintreten. Vf. hat jedoch durch Kochen von labilem Bixin mit 3%ig. methanol. HCl *stabiles Methylbixin*, aus Essigester dunkelviolette Nadelchen, F. 204°, erhalten, ident. mit dem aus labilem Methylbixin mittels **J** dargestellten (KARRER u. Mitarbeiter, C. 1929. II. 1013). — Labiles Bixin (1 Mol.) läßt sich auch mittels Benzopersäure (2 Moll.) in Chlf. umlagern. Das Rk.-Prod. bildete aus Essigester tief rote Krystalle, F. 216—217°, ident. mit *stabilem Bixin* (KARRER, l. c.). — KUHN u. WINTERSTEIN (C. 1932. I. 3049) haben gezeigt, daß durch Red. von stabilem u. labilem Methylbixin mit Zn-Staub u. Eg. in Pyridin das gleiche Dihydromethylbixin (F. 180—182°) entsteht, indem die Erscheinung der *cis-trans*-Isomerie verschwindet. Vf. hat ebenfalls gefunden, daß in der Dihydrobixinreihe keine Isomeren existieren. Er hat nach KARRER (l. c.) aus labilem Bixin mit  $\text{TiCl}_3$  *Dihydrobixin* dargestellt u. einerseits mit  $\text{CH}_2\text{N}_2$  in Chlf.-Lsg., andererseits durch Kochen mit 3%ig. methanol. HCl verestert. Es wurden im 1. Fall gelbe Tafeln, F. 178°, im

2. Fall hellrote Nadeln, F. 177°, erhalten. Die OCH<sub>3</sub>-Zahl beider Prodd. stimmte auf *Dihydromethylbixin*. Der Misch-F. war zwar etwas erniedrigt, aber an der Identität der beiden Prodd. ist wohl kaum zu zweifeln. (J. pharmac. Soc. Japan 56. 48—50. Mai 1936. Yanezawa [Japan], Techn. Hochsch. [Nach dtsch. Ausz. ref.]) LB.

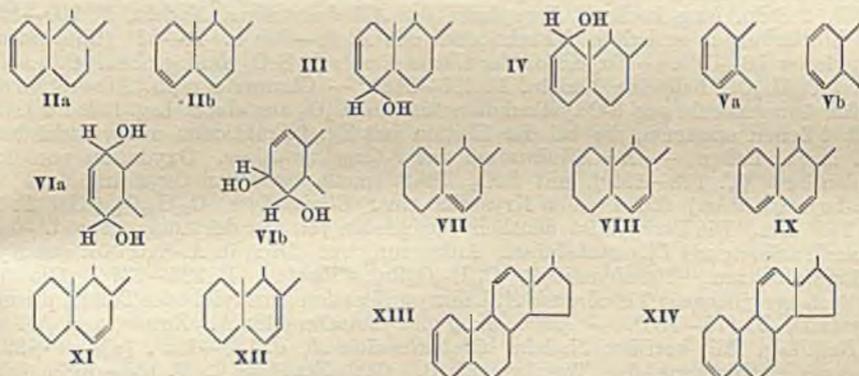
**A. Stern** und **H. Molvig**, *Zur Fluoreszenz der Porphyrine*. II. (I. vgl. C. 1936. I. 3147.) Es wurden die Fluoreszenzspektren einiger *Porphyri*ne (*Porphin*, *1,5-Dimethyl-2,6-diäthylporphin*, *1,5-Dimethyl-porphin-2,6-dipropionsäuredimethylester*, *Deuteroporphyrin-IX-dimethylester*, *Deuterioätioporphyrin-II*, *Mesoporphyrin-IX-dimethylester*) in Dioxanlsg. gemessen u. festgestellt, daß die Verschiebung der Fluoreszenzbandenmaxima mit steigender Zahl der Substituenten nicht immer in gleicher Richtung liegt wie bei den entsprechenden Maxima der Absorptionsspektren. — Weiter wurde der Einfluß größerer Substituenten auf die Fluoreszenz im Porphinsystem [*Mesoporphyrin-IX-di-(l)-menthylester*, *Mesoporphyrin-IX-dicetylester*, *Phäophytin a*] untersucht, ebenso der Einfluß der Hydrierung der Vinylgruppen im *Porphin*- u. *Dihydromorphinsystem* (*Dihydromethylphäophorbid a u. b*). Da das Fluoreszenzspektrum des  $\beta,\delta$ -*Diiminokoproporphyrin-II-tetramethylesters* sich als ident. mit dem des zugrunde liegenden *n. Porphyri*ns erwies, wird auf eine gleichartige Struktur beider geschlossen. — Der Einfluß von komplex gebundenem Mg auf die Fluoreszenz [*Chlorophyllid a* („synthet.“)] der *Porphyri*ne wird als beträchtlich befunden. — Aus den Beziehungen der Fluoreszenzspektren der *Pyrrromethene* u. der *Porphyri*ne im festen Zustande wie in Lsg. in neutralen Medien u. wss. Salzsäure konnten die aus den Absorptionsspektren früher gewonnenen Anschauungen über die Feinstruktur der *Porphyri*ne erhärtet werden. (Z. physik. Chem. Abt. A. 176. 209—25. Mai 1936. München, Techn. Hochschule.) SIEDEL.

**A. Stern** und **Mladen Deželić**, *Zur Fluoreszenz der Porphyrine*. III. (II. vgl. vorst. Ref.) Die spektrograph. Best. der Fluoreszenzspektren des *Octaäthylporphyrins* in verschiedenen Lösungsm. ergibt nur geringe Unterschiede in der Lage der Bandenmaxima (vgl. Tabelle im Original). Dagegen weicht das Fluoreszenzspektrum des *Octaäthylporphyrins* im festen Zustande stärker von dem der Lsgg. ab. Bei Adsorption an Silicagel stimmt die Lage der Fluoreszenzbanden nahezu mit derjenigen in salzsaurer Lsg. überein u. spricht dafür, daß bei der Adsorption die N-Atome der Pyrroleninkerne in ähnlicher Weise wie bei der Salzbdg. beteiligt sind. Die Fluoreszenzspektren von *Ooporphyrin* (= *Protoporphyrin*) an Hühner- u. Enteneierschalen zeigen, daß das *Porphyrin* in den Eierschalen nur in molekularer fester Lsg. vorliegt. (Z. physik. Chem. Abt. A. 176. 347—57. Juni 1936. München, Techn. Hochsch.) SIEDEL.

**Ch. Dhéré** und **O. Biermacher**, *Über die Fluoreszenzspektren des Deuteroporphyrins und Pyrrporphyrins: Feinstruktur*. (C. R. hebd. Séances Acad. Sci. 202. 442—44. 5/2. 1936.) SIEDEL.

**Heinrich Wieland**, **Karl Kraus**, **Hans Keller** und **Hermann Ottawa**, *Untersuchungen über die Konstitution der Gallensäuren*. 54. Mitt. *Über einige ungesättigte Gallensäuren*. (52. vgl. C. 1933. II. 2830; 53. vgl. C. 1934. II. 450.) Im Hinblick auf die Charakterisierung u. das chem. Verh. *reiner ungesätt. Gallensäuren* untersuchten Vff. zunächst die Prodd. der *W.-Abspaltung aus Lithocholsäure*, aus *6-Oxyallocholansäure* u. aus *7-Oxycholansäure* sowie die aus *Desoxycholsäure* gewonnene *Choladiensäure*. 1. *Cholensäure aus Lithocholsäure*. Die ungesätt. Säure (F. 153—154°) enthält 5—10% einer isomeren Säure, da bei der Bromierung 2 *Dibromide* (F. 171 u. 233°) entstehen, welche bei der Entbromung die gleiche *Cholensäure* (F. 156°) liefern. Die beiden *Dibromide* sind somit *Epimere* (cis-cis- bzw. cis-trans-Anlagerung). Bei der Bromierung entsteht außerdem in geringen Mengen ein *Dibromid* (F. 240°); Entbromung führt daraus zur isomeren  $\beta$ -*Cholensäure* (F. 160°). Die  $\alpha$ -Säure besitzt wahrscheinlich Konst. II a; bei der Oxydation mit SeO<sub>2</sub> entsteht neben 2 *Oxycholensäuren* C<sub>21</sub>H<sub>38</sub>O<sub>3</sub> (III u. IV; liefern bei der *W.-Abspaltung* 2 verschiedene *Choladiensäuren* V a u. V b) eine *Dioxycholensäure*, C<sub>21</sub>H<sub>38</sub>O<sub>4</sub> (VI a oder VI b) welche direkt nur von II a abgeleitet werden kann. III u. IV entstehen auch bei der alkal. Hydrolyse des *Dibromids* von II a (F. 171°), wahrscheinlich durch *Allylumlagerung*. — Hydrierung der *Oxycholensäuren* führt ausschließlich zur *Cholensäure*. Aus der Tatsache, daß die Hydrierung der *Dioxycholensäure* neben *Cholensäure* auch *epi-3-Oxyallocholansäure* liefert, ist zu schließen, daß *Dioxycholensäure* nicht Konst. VI a, sondern die durch *Allylumlagerung* entstandene *Formulierung* VI b besitzt. Der Ring A in II, IV, V a u. V b läßt sich durch therm. Zers. nicht aromatisieren. — *Cholensäuren aus 6-Oxyallocholansäure und aus 7-Oxycholansäure*. Die ungesätt. Säure, die aus *6-Oxyallocholansäure*

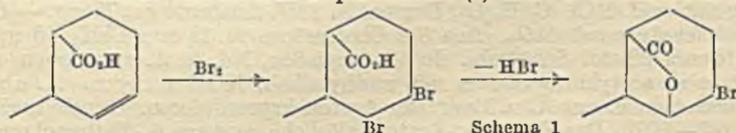
entsteht, hat Konst. VII, da sie bei der Hydrierung Cholensäure u. Allocholensäure liefert, so daß C<sub>5</sub> an der Hydrierung u. an der F beteiligt gewesen sein muß. Bromaddition gibt ein Gemisch stereoisomerer Dibromide, aus dem ein Dibromid (F. 227°) rein isoliert werden kann. Bei der Entbromung entsteht daraus reines VII (F. 160°). Die isomere Säure VIII konnte nicht gewonnen werden, doch ist ihre Ggw. in der ursprünglichen Cholensäure durch den von VII verschiedenen F. u. [α], sowie aus Adsorptionsvers. sicher erwiesen. Einw. von KOH auf das Dibromid liefert eine neue Choladiensäure (F. 173°), deren beide F konjugiert sind (Absorptionsspektrum von FROMHERZ s. Original); es kommt ihr wahrscheinlich Konst. IX zu. Bei der Einw. von Brom auf den Methyl ester entsteht kein Tetrabromid, sondern ein Esterdibromid; Oxydation mit SeO<sub>2</sub> liefert eine (?)-Oxycholensäure (F. 215—218°). — Die aus 7-Oxycholensäure entstehende Cholensäure, welche der „Apocholensäure“ sehr nahe steht, liefert keine kristallisierten Dibromide. Doch ist aus der Einw. von SeO<sub>2</sub> zu schließen, daß auch sie nicht einheitlich, sondern ein Gemisch von XI u. vorwiegend XII ist. — Choladiensäuren aus Desoxycholsäure. Diese Choladiensäure läßt sich durch Umkrystallisieren aus 80%ig. A. in 2 Anteile zerlegen (F. 134—136° u. 129—132°). Aus dem Säuregemisch bilden sich mit Brom in äth. Lsg. 2 Tetrabromide (A, F. 182—184°; B, F. 236—237°), die bei der Entbromung eine Säure A (F. 133—135°, [α] = +29,9°) u. eine Säure B (F. 135—138°, [α] = +37,8°) liefert (Misch-F. AB 128—132°). Aus dem Vergleich der Drehwerte mit denen von II a u. II b ergibt sich, daß Säure A Konst. XIII u. Säure B Konst. XIV zukommt.



Versuche. Die Cholensäuren aus Lithocholsäure. Anlagerung von Brom. Aus 6 g Cholensäure in 300 cem Eg. u. 40 cem n. Bromlsg. in Eg., Entfernung des überschüssigen Broms mit wss. schwefliger Säure u. Eingießen in W.; Umkrystallisation des Nd. aus Ä.: *ul. Dibromid*, C<sub>24</sub>H<sub>38</sub>O<sub>2</sub>Br<sub>2</sub>, feine Nadeln, F. 233° (Zers.), Ausbeute ca. 1,5 g; *ll. Dibromid*, C<sub>24</sub>H<sub>38</sub>O<sub>2</sub>Br<sub>2</sub>. Harte Drusen, F. 171°, Ausbeute ca. 2 g. Die Entbromung beider Dibromide mit Zinkstaub in h. Eg. liefert in beiden Fällen Cholensäure vom F. 156—157°, [α]<sub>D</sub> = +16,3° bzw. +17,9° in A.; mehrmalige Umkrystallisation der ursprünglichen Lithocholsäure liefert das gleiche Prod. — *Abspaltung von HBr aus den Dibromiden*. Aus dem Dibromid vom F. 233° entsteht durch 13-std. Kochen mit 4-n. methylalkoh. KOH, Zusatz von Säure u. Krystallisation aus Eg. Bromcholensäure, C<sub>24</sub>H<sub>37</sub>O<sub>2</sub>Br, Nadeln, F. 175°. — *Oxycholensäuren III u. IV*. Aus 0,5 g Dibromid vom F. 171° durch 5-std. Erhitzen auf 140° mit n. KOH, Zerlegung des K-Salzes mit verd. HCl u. Extraktion mit Ä. Beim Einengen fällt zunächst das Dibromid (25 mg) der β-Cholensäure; nach 24-std. Stehen bei 0° fallen 40 mg Nadelbüschel: *Oxycholensäure*, C<sub>24</sub>H<sub>38</sub>O<sub>3</sub>, F. 144—147°. Abtrennung des höher schmelzenden Isomeren durch Bldg. des Na-Salzes, Extraktion mit A., Krystallisation aus A.-Ä. u. Zerlegung mit verd. HCl. C<sub>24</sub>H<sub>38</sub>O<sub>3</sub>, Drusen, F. 188°, Ausbeute ca. 75 mg. — *Oxydation der Lithocholsäure mit SeO<sub>2</sub>*. Aus 3 g Cholensäure in 15 cem Chlf., 15 cem Eg. u. 3 g SeO<sub>2</sub> durch 22-std. Schütteln. In W. eingießen, Nd. in Ä. aufnehmen, mit Soda ausschütteln u. acetylierte Säuren mit methylalkoh. KOH zerlegen. A. abdampfen, mit HCl zersetzen u. aus Ä. u. Essigester-Aceton krystallisieren. *Oxycholensäure*, F. u. Misch-F. 143—146°. Das Essigester-Acetonunlösliche wird aus A.-Methanol umkrystallisiert. *Dioxycholensäure*, C<sub>24</sub>H<sub>38</sub>O<sub>4</sub>, F. 248°. Die analoge Behandlung der äth. Mutterlauge liefert *Oxycholensäure* vom F. 186—188°. — *Katalyt. Hydrierung der Oxycholen-*

säuren. Beide Oxycholensäuren geben in Eg. mit PtO<sub>2</sub> + H<sub>2</sub> Cholansäure (F. u. Misch-F. 160—161°). Analoge Red. von *Dioxycholensäure* u. Krystallisation des Eg.- u. Ä.-Rückstandes aus Methanol u. Aceton liefert *epi-(β)-3-Oxyallocholensäure*, C<sub>24</sub>H<sub>40</sub>O<sub>3</sub>, F. u. Misch-F. 218°. Der ätherlösliche Anteil enthält *Cholansäure*, F. 160°. Hydrierung mit Pd-Kohle liefert beide Verb. in etwa gleichem Verhältnis. — *Δ-2,3,4,5(?)*-Choladiensäure, C<sub>24</sub>H<sub>36</sub>O<sub>2</sub>. Durch Erhitzen der Oxycholensäure (F. 144—147°) auf 230° u. Hochvakuumdest. (270°). F. 156°. Analoges Erhitzen der Oxycholensäure vom F. 188° liefert ein Prod. vom F. 145° (unscharf; Misch-F. mit obigem Prod. 143—145° [ident. ?]). *Lithocholensäureoxyd*, C<sub>24</sub>H<sub>38</sub>O<sub>3</sub>. Mit Benzopersäure, F. 185°. *Dibromid der β-Cholensäure*, C<sub>24</sub>H<sub>38</sub>O<sub>2</sub>Br<sub>2</sub>. Obiges Dibromid (25 mg aus entbromtem Dibromidgemisch) aus Methanol u. Aceton umkrystallisieren. F. 238—239°. Analoge Entbromung liefert *β-Cholensäure*, C<sub>24</sub>H<sub>38</sub>O<sub>2</sub>, F. 160°, [α]<sub>D</sub> = +18,7°. — *Die Cholensäuren aus 6-Oxyallocholensäure*. Anlagerung von Brom auf 0,5 g Substanz (F. 148°) in Eg. + Na-Acetat liefert 0,22 g *Dibromid*, C<sub>24</sub>H<sub>38</sub>O<sub>2</sub>Br<sub>2</sub>. Nadeln, F. 227° (Zers.). Die übliche Entbromung führt zu einer Cholensäure, C<sub>24</sub>H<sub>38</sub>O<sub>2</sub> vom F. 160°, [α]<sub>D</sub> = -66,8° in A. Mit Brom entsteht das gleiche Dibromid (F. 227°). *Katalyt. Hydrierung* der Cholensäure in Eg. mit PtO<sub>2</sub> führt zu einem Gemisch von *Cholansäure* u. *Allocholansäure* (getrennt über die Propylester). — *Δ-4,5,6,7-Choladiensäure*, C<sub>24</sub>H<sub>36</sub>O<sub>2</sub> (IX). Aus 0,16 g Dibromid durch Kochen mit 10 ccm A. u. 10 ccm n. NaOH u. Fällung mit verd. HNO<sub>3</sub>. F. 171—173°, Ausbeute 65 mg. *Katalyt. Hydrierung* analog oben. Rk.-Lsg. mit W. fällen, Nd. aus Eg. umkrystallisieren u. dann in Propylalkohol + 3 Tropfen H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 2 Stdn. lang kochen. *Propylester der Allocholansäure*, Nadeln, F. 100—101°. Die Mutterlauge enthalten 2 Fraktionen mit F. 45—60° u. 41—53° (Cholansäurepropylester 56—57°). — *Oxydation der Cholensäure* mit SeO<sub>2</sub> analog oben. *Oxycholensäure*, C<sub>24</sub>H<sub>38</sub>O<sub>3</sub>; hellgelbe Nadeln, F. 217—218°. — Chromatograph. Adsorption des Cholensäuregemischs aus 6-Oxyallocholensäure an Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> aus alkoh. Lsg. läßt im Uviollicht 4 Zonen erkennen, die bei der Elution mit Eg. 4 Fraktionen mit verschiedenen FF. u. [α] liefern. — *Die Cholensäure aus 7-Oxycholensäure*. Oxydation von 0,2 g Cholensäure (F. 148—151°) mit SeO<sub>2</sub> führt nicht zu einer Oxyssäure; aus der Rk.-Lsg. (Ä.-Pae.) fallen gelbe Krystalle einer *Cholensäure*, C<sub>24</sub>H<sub>38</sub>O<sub>2</sub> (XI), F. 160 bis 162° aus. Die Farbrk. ist deutlich verschieden von der des Ausgangsprod. — *Die Choladiensäuren aus Desoxycholsäure*. Anlagerung von Brom in Ä.-Eg.; Nd. aus Xylol umkrystallisieren. *Tetrabromid B*, C<sub>22</sub>H<sub>38</sub>O<sub>2</sub>Br<sub>4</sub>. Platten, F. 236—237°. Die äth. Mutterlange cinengen; *Tetrabromid A*, Umkrystallisation aus Xylol oder Toluol, prismat. Krystalle, F. 175—180°. — *Entbromung* des Tetrabromids A. Zusatz von W. zur h. Red.-Lsg. fällt verfilzte Nadeln. *Choladiensäure A*, F. 133—135°, [α]<sub>D</sub> = +29,9°. Analoge Entbromung des Tetrabromids B. *Choladiensäure B*, F. 135—138°, [α] = +37,8°. Erneute Bromierung von 6 g Säure A u. Krystallisation aus Essigester liefert 3,4 g Tetrabromid A u. nur wenig Tetrabromid B. Analoge Behandlung von 0,5 g Säure B führt zu 0,2 g Tetrabromid B u. 0,3 g eines stereoisomeren Tetrabromids (nicht A). (Hoppe-Seyler's Z. physiol. Chem. 241. 47—67. 2/7. 1936. München, Chem. Lab. d. Bayr. Akad. d. Wissensch.) VETTER.

**Heinrich Wieland und Günther Hanke**, *Untersuchungen über die Konstitution der Gallensäuren*. 55. Mitt. *Über die schwachen, in der Rindergalle enthaltenen Säuren*. (54. vgl. vorst. Ref.) Vff. isolierten aus dem Gemisch der ganz schwachen Säuren der Rindergalle eine bisher unbekannte Säure in reiner Form (angereichert von DORRER, Diss. München 1932). Krystallisation u. Reindarst. gelang erst über das Bromierungsprod.; der Säure kommt die Summenformel C<sub>25</sub>H<sub>46</sub>O<sub>3</sub> zu. Vergleich der äußerst schwachen Säure mit *Brenzchinovasäure*, C<sub>26</sub>H<sub>46</sub>O<sub>3</sub> zeigt zwar keine Identität, wohl aber weitgehende Übereinstimmung vieler Eigg. an. Besonders gleichsinnig ist die Rk. mit Brom, die zu einem *Bromlacton* führt (s. Schema 1), eine Rk., welche nach A. WINTERSTEIN charakterist. ist für Sapogenine. Wegen dieser Ähnlichkeit schlagen Vff. für die neue Säure den Namen *Sapocholsäure* (I) vor. I ist außerdem durch ein



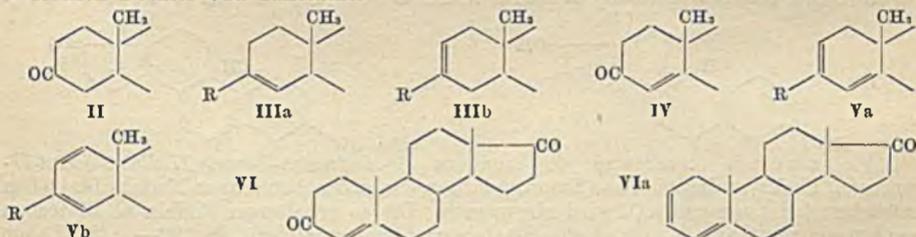
wl. Na-Salz u. die schwere Verseifbarkeit des Esters ausgezeichnet. Über den genet. Zusammenhang der typ. Gallensäuren mit I ist noch nichts bekannt. I ist in den sehr

schwach sauren Bestandteilen der Rindergalle nur in geringen Mengen enthalten. Daneben kommt in etwas größerer Menge noch eine kristallisierte Säure vor (F. >250°), die von ZUM TOBEL (Diss. Freiburg 1925) u. MEISER (Diss. München 1930) stark angereichert, jedoch nicht völlig rein erhalten werden konnte. Das von Vff. verarbeitete Rohmaterial enthielt nur sehr wenig dieser Säure, doch läßt sich sagen, daß sie I nahe steht, da sie gleiche Farbrk. gibt u. einen schwer verseifbaren Methyl ester u. ein Bromlacton bildet.

**Versuche. Abtrennung der schwachen Säuren.** Anreicherungsprod. der schwachen Säuren aus 10 Tonnen Rindergalle in Anteilen von 500 g mit 4–5 l PAe. unter Zusatz von verd. HCl durchschütteln, schmierigen Nd. der Gallensäuren in NH<sub>3</sub> lösen u. nochmals mit PAe. u. Säure fraktionieren. Unl. Prodd. in Ä. überführen u. fraktionierend mit 0,2-n. NaOH ausschütteln (zunächst bekannte Gallensäuren u. Fettsäuren). Sobald Phenolphthalein gerötet wird, schüttelt man mit 2-n. NaOH solange aus, als sich die Extrakte auf Säurezusatz noch trüben. Diese Ausschüttelungen werden in 3 Gruppen getrennt, aus denen die gefällten Säuren aus äther. Lsg. bei langsamer Verdunstung des Ä. amorph ausfallen. Extraktion dieser Ndd. mit Ä. liefert zunächst gelbe, dann farblose Extrakte. Aus letzteren scheiden sich farblose amorphe Säuregemische ab. In Ä. lösen u. mit 0,2-n. KOH ausschütteln; Wiederholung dieser Reinigung liefert farblose Krystallisationen des *K-Salzes* von I. — **Reindarst. von I.** Umkrystallisation der freien Säure aus Ä. u. Essigester. I, C<sub>29(30)</sub>H<sub>46(48)</sub>O<sub>3</sub>, undeutlich kristallin, F. 198–201°. *Methyl ester*, C<sub>30</sub>H<sub>46</sub>O<sub>3</sub>. Mit Diazomethan; Umkrystallisation aus Ä.-PAe.; Nadeln, F. 146°. Kochen mit 10<sup>0/10</sup>g. methylalkoh. KOH bewirkt keinerlei Verseifung. — *Bromlacton*, C<sub>26</sub>H<sub>45</sub>O<sub>3</sub>Br. Aus I in Methanol + Na-Acetat u. methylalkoh. Bromlsg. u. Anspritzen mit W.; seidige Nadeln, F. 215–217°; unl. in 2-n. NaOH. Durch Red. in Eg. mit Zinkstaub, Fällung mit W. u. Reinigung über das *K-Salz* kann I aus Aceton in sechseckigen Blättchen (F. 201°) erhalten werden. (Hoppe-Seyler's Z. physiol. Chem. 241. 93–99. 2/7. 1936. München, Chem. Lab. der Bayr. Akad. d. Wissensch.)

VETTER.

**L. Ruzicka und Werner H. Fischer, Sexualhormone. XIV. Herstellung von Enolderivaten aus Ketonen der Cholesterin- und der Androstenreihe.** (XIII. vgl. C. 1936. I. 4443.) Als Vorvers. zur künstlichen Darst. von Follikelhormonen aus Sterinen untersuchen Vff. die Überführung von 3-Ketoderiv. der Cholesterin- u. Androstenreihe in die entsprechenden *Enolwerbb.* Erhitzen von *Cholestanon* (II) mit Acetylchlorid auf 100° im Rohr liefert das 3-*Chlorcholesten*, wahrscheinlich über den *Enolester* IIIa, bzw. IIIb; entsprechend bildet sich aus *Cholestanon* (IV) u. Benzoylchlorid *Chlorcholestadien* (Va bzw. Vb). Einw. von Benzoylchlorid bei 160–170°, wobei die entstehende HCl entweichen kann, führt zu den *Enolestern* selbst; die gleiche Rk. wird auch von *Säureanhydriden* bewerkstelligt. Die Übertragung dieser Rkk. auf *Androstendion* (VI) lieferte zunächst nur schmierige Prodd.; erst die Einw. von 3 Mol Benzoylchlorid in sd. Toluol oder Bzn. (100–110°) führt mit 70% Ausbeute zu einem *Enolbenzoat*, dem wahrscheinlich Formel VIa zukommt.



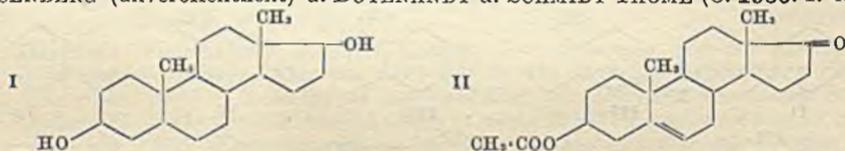
**Versuche. 3-Chlorcholesten-(2) oder -(3),** C<sub>27</sub>H<sub>45</sub>Cl (IIIb oder IIIa). Durch 16-std. Erhitzen von 2 g Cholestanon mit 10 g Acetylchlorid im Rohr, Überführen des Rk.-Prod. in Ä. u. Umkrystallisation aus Aceton, A.-Hexan oder A.-Bzn., F. 81°; Ausbeute 0,95 g. — 3-*Chlorcholestadien*-(2,4) oder -(1,3), C<sub>27</sub>H<sub>43</sub>Cl (Va oder Vb). Durch 22-std. Erhitzen von 10 g Cholestanon mit 50 g Benzoylchlorid auf 100° im Rohr. Benzoylchlorid im Vakuum dest., Rückstand mit Lauge erwärmen, in Ä. überführen u. aus A.-Bzn. oder Aceton umkrystallisieren, F. 61,5–62,5°; Ausbeute 8,95 g. Gelb-

\*) Siehe auch S. 1748 ff., 1783.

\*\*) Siehe nur S. 1753 ff., 1811, 1813, 1814.

braunfärbung mit Tetranitromethan. — *Enolbenzoat des Cholestenons*, C<sub>34</sub>H<sub>48</sub>O<sub>2</sub> (Va oder Vb). Durch 20-std. Erhitzen von 10 g Cholestenon mit 50 g Benzoylchlorid auf 160—170° u. analoge Aufarbeitung. Umkrystallisation aus Aceton. F. 117,5°; Ausbeute 6,4 g. Oder durch 40-std. Kochen von 10 g Cholestenon mit 8 g Benzoylchlorid in 50 ccm Bzn. (100—110°) oder Toluol. Ausbeute 10,5 g. *Verseifung* durch 40-std. Kochen mit 5%ig. methylalkoh. KOH führt zu reinem Cholestenon. — *Enolacetat des Cholestenons*, C<sub>28</sub>H<sub>40</sub>O<sub>2</sub>. Durch 44-std. Sieden von 5 g Cholestenon in 50 g Acetanhydrid, Dest. des Anhydrids im Vakuum, Waschen mit W. u. Extraktion mit Ä. Zusatz von Aceton liefert Krystalle, F. 78° (starke Depression mit Cholestenon). — *Enolbenzoat des Δ<sup>4</sup>-Androsten-3,17-dions*, C<sub>26</sub>H<sub>30</sub>O<sub>3</sub> (VIa). Aus 100 mg Androstendion u. 165 mg Benzoylchlorid (3 Mol) durch 40-std. Kochen in 4 ccm Bzn. (100—110°); beim Abkühlen scheiden sich Krystalle ab; Umkrystallisation aus A.; Nadelchen, F. 176—180° (Zers.); Ausbeute 82 mg. Gelbbraunfärbung mit Tetranitromethan. (Helv. chim. Acta 19. 806—10. 1/7. 1936. Zürich, Organ.-Chem. Lab. d. Eidg. Techn. Hochschule.) VETTER.

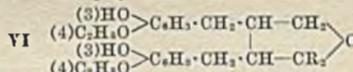
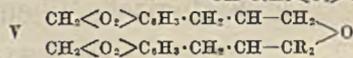
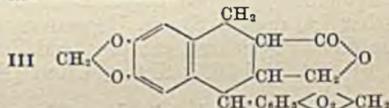
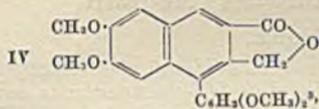
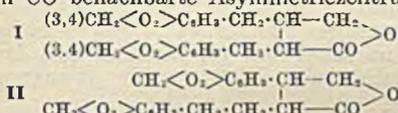
L. Ruzicka und H. Kägi, *Sexualhormone*. XV. Über *cis-Testosteron* und andere *17-cis-Oxyderivate des Androstans und Androstens*. (XIV. vgl. vorst. Ref.) Nach früheren Unters. ist es wahrscheinlich, daß bei der Red. von 17-Ketodriv. des Androstens u. Androstans neben den 17-trans-Isomeren (z. B. *Androstan-3-cis-17-transdiol*, I) auch die entsprechenden *17-cis-Isomeren* entstehen. Durch Red. von Δ<sup>5</sup>-*Androsten-3-trans-ol-17-on-3-acetat* (II) entsteht ein ungesätt. *Diolmonoacetat*, das bei der Benzoylierung neben dem bekannten 3-Acetat-17-benzoat (F. 180—182°) in einer Ausbeute von 20% die 3-trans-17-cis-Verb. (IV) (F. 133—134°) bildet. Verseifung der Acetylgruppe führt zum Δ<sup>5</sup>-*Androsten-3-trans-17-cis-diol-17-benzoat*, welches durch Oxydation zum Δ<sup>4</sup>-*Androsten-3-on-17-cis-ol-17-benzoat* u. anschließende Verseifung *cis-Testosteron* (III) liefert (Tabelle der FF. von III u. *trans-Testosteron* sowie ihrer Oxime, Acetate u. Benzoate vgl. Original). Aus dem Absorptionsspektrum ist zu ersehen, daß sich die F in III in α,β-Stellung zum Carbonyl befindet. Bei der Oxydation von III mit CrO<sub>3</sub> bildet sich Δ<sup>4</sup>-*Androsten-3,17-dion* (F. 172—173°). — Verseifung von IV liefert Δ<sup>5</sup>-*Androsten-3-trans-17-cis-diol* (V) (F. 198—199°), welches bei der katalyt. Hydrierung *Androstan-3-trans-17-cis-diol* (VI), F. 213,5—214,5° bildet. Oxydation mit CrO<sub>3</sub> führt bei V (unter Schutz der F mit Brom) zum Δ<sup>4</sup>-*Androsten-3,17-dion*, bei VI zum *Androstan-3,17-dion* (Tabelle der FF. von V u. VI, den entsprechenden 3-trans-17-trans-Verbb. u. den Diacetaten s. Original). — Nach Unters. von TSCHOPP (Ciba) entsprechen 400 γ III bzw. 850—1000 γ V einer internationalen Hahnenkamm-einheit; im Rattentest zeigen 1 mg III u. 2 mg V innerhalb 10 Tagen keine eindeutige Wrkg., d. h. also, daß die *17-cis-Stellung der OH-Gruppe die männlichen Hormoneigg. von Androstendriv. in erheblicher Weise herabsetzt*. — Da die von RUZICKA u. ROSENBERG (C. 1936. I. 4443) als 3-trans-17-cis (?) bezeichneten Androstan- u. Androstendiole starke physiol. Wirksamkeit besitzen, ist anzunehmen, daß diesen Verb. schwer abtrennbare 17-trans-Oxydriiv. beigemischt sind, in Übereinstimmung mit Befunden von ROSENBERG (unveröffentlicht) u. BÜTENANDT u. SCHMIDT-THOMÉ (C. 1936. I. 4578).



Versuche. *Trennung der isomeren Δ<sup>5</sup>-Androsten-3-trans-17-diol-3-acetat-17-benzoate*. Umkrystallisation aus Isopropyläther. Sobald neben langen Nadeln Blättchen entstehen (oder umgekehrt), wird abgegossen. Die so erhaltenen Nadeln u. Blättchen werden getrennt aus A. umgelöst. Blättchen: *trans-trans-Verb.*, F. 182—184°. Lange Nadeln, *trans-cis-Verb.* IV, C<sub>28</sub>H<sub>36</sub>O<sub>4</sub>. F. 133—134°. — Δ<sup>5</sup>-*Androsten-3-trans-17-cis-diol-17-benzoat*, C<sub>26</sub>H<sub>32</sub>O<sub>3</sub>. Durch 2 1/2-std. Schütteln von IV (2,18 g) in 50 ccm Methanol mit 5 ccm n. methylalkoh. NaOH. Umkrystallisation aus Isopropyläther. Prismen, F. 150—151°. — Δ<sup>5</sup>-*Androsten-3-trans-17-cis-diol*, C<sub>19</sub>H<sub>30</sub>O<sub>2</sub> (V). Durch 2-std. Kochen von IV (4,36 g) in 30 ccm n. methylalkoh. NaOH. Lange verfilzte Nadeln aus Essigester, F. 198—198,5°. Einw. von Brom in Eg., 12-std. Stehen mit CrO<sub>3</sub> u. folgende Entbromung des entstandenen *Ketondibromids* in Eg. mit Zinkstaub bildet Δ<sup>4</sup>-*Androsten-3,17-dion* (F. u. Misch-F. 172—173°). *Diacetat* von V, C<sub>22</sub>H<sub>34</sub>O<sub>4</sub>. Aus V in Pyridin u. Essigsäureanhydrid. Tafeln u. Nadeln, F. 169,5—170,5°. — *Androstan-3-trans-17-cis-diol*, C<sub>19</sub>H<sub>32</sub>O<sub>2</sub> (VI). Red. von V in A. mit PtO<sub>2</sub> (vorreduziert in Eg.) bei Raum-

temp. Prismen aus Methanol, F. 213,5—214,5°. Oxydation analog oben liefert *Androstan-3,17-dion*, F. u. Misch.-F. 133—134°. *Diacetat*, C<sub>20</sub>H<sub>30</sub>O<sub>4</sub>. Prismen, F. 147—147,5°. — *cis-Testosteronbenzoat*, C<sub>20</sub>H<sub>32</sub>O<sub>3</sub>. Aus  $\Delta^5$ -*Androsten-3-trans-17-cis-diol-17-benzoat* durch analoge Einw. von Brom, Oxydation mit CrO<sub>3</sub> u. Entbromung des Rk.-Prod. mit Zinkstaub. Umkrystallisation aus Isopropyläther u. A., F. 136,5—138°. — *cis-Testosteron*, C<sub>19</sub>H<sub>28</sub>O<sub>2</sub> (III). Durch 2-std. Kochen in methylalkoh. NaOH. Schwach gelbliche Tafeln, aus Essigester oder Aceton, F. 215—218°,  $[\alpha]_D^{22} = +71,6^\circ$  in A. *Acetat*, C<sub>21</sub>H<sub>30</sub>O<sub>3</sub>. Glänzende Krystalle, F. 115,5—116,5°. Oxim, C<sub>19</sub>H<sub>26</sub>O<sub>2</sub>N, F. 220 bis 225°. Semicarbazon; F. 221—222°. —  $\Delta^4$ -*Androsten-3,17-dion*. Aus III durch Einw. von CrO<sub>3</sub> in Eg. F. 172—173°. (Helv. chim. Acta 19. 842—49. 1/7. 1936. Zürich, Organ.-chem. Lab. d. Eidg. Techn. Hochsch.; Basel, Wiss. Lab. d. Ciba.) VETTER.

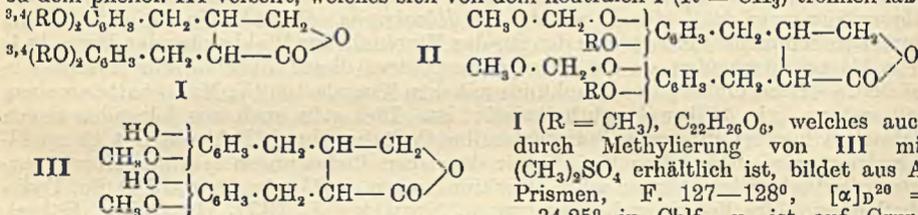
**S. Keimatsu** und **T. Ishiguro**, *Untersuchung der Bestandteile von Harzen*. VII. *Über die Konstitution des Hinokinins*. (V. u. VI. vgl. C. 1936. I. 2568 u. 1033.) Vff. haben die in der VI. Mitt. beschriebene Synthese des  $\alpha,\beta$ -*Dipiperonylbutyrolactons* (I) wiederholt (Nadeln, F. 107—108°) u. dessen *Dinitroderiv.*, C<sub>20</sub>H<sub>16</sub>O<sub>10</sub>N<sub>2</sub>, gelbe Nadeln, F. 171—172°, u. *Dibromderiv.*, C<sub>20</sub>H<sub>16</sub>O<sub>6</sub>Br<sub>2</sub>, Nadeln, F. 159—160°, dargestellt. Die Absorptionskurve des I stimmt mit der des *Hinokinins* völlig überein. Diese Tatsache genügt jedoch nicht, um zwischen den für das Hinokinin zur Wahl stehenden Formeln I, II u. III zu entscheiden, da die Absorptionsspektren dieser 3 Verb. sehr ähnlich sein müssen. — Der Vergleich des Hinokinins mit dem *Tsugalacton* (V. Mitt.) hatte ergeben, daß ersteres kein 1-Phenyl-naphthalinderiv. ist. Dies geht auch aus folgenden neuen Tatsachen hervor: Während *Tsugalacton*dimethyläther durch Erhitzen mit Se zu IV dehydriert wird, liefert Hinokinin unter denselben Bedingungen fast nur *Homobrenzcatechinmethyläther*. Ferner sollte Hinokinin, wenn es III wäre, mit HJ in Eg. Podophyllomeronsäure liefern (vgl. BORSCHKE u. NIEMANN, C. 1932. II. 3725 u. früher), was aber nicht der Fall ist. Demnach kommt nur Formel I oder II in Betracht; I ist aus biogenet. Gründen wahrscheinlicher. — Vff. haben durch Einw. von Alkali auf Hinokinin eine isomere Verb. C<sub>20</sub>H<sub>18</sub>O<sub>6</sub> erhalten, welche sie *Isohinokinin* nennen; Platten, F. 116—117°,  $[\alpha]_D^{22} = +106,14^\circ$ ; mit konz. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> rotviolett. Gibt ein *Dinitroderiv.*, C<sub>20</sub>H<sub>16</sub>O<sub>10</sub>N<sub>2</sub>, gelbe Nadeln, F. 202—203°,  $[\alpha]_D^{20} = +50,31^\circ$ , u. ein *Dibromderiv.*, C<sub>20</sub>H<sub>16</sub>O<sub>6</sub>Br<sub>2</sub>, Platten, F. 160—161°,  $[\alpha]_D^{22} = +41,32^\circ$ . Da I 2 asym. C-Atome enthält, sind 2 rac. u. 4 opt.-akt. Formen möglich. Das synthet. I ist die rac. cis-Form, da es durch Red. des cis- $\alpha,\alpha'$ -*Dipiperonylbernsteinsäureanhydrids* dargestellt worden ist. Die rac. trans-Form ist noch unbekannt. Hinokinin ist die l-cis- oder l-trans-Form; beim Isohinokinin ist wahrscheinlich durch die Wrkg. des Alkalis das dem CO benachbarte Asymmetriezentrum racemisiert worden.



Durch Einw. von Pb-Tetraacetat auf Hinokinin geht ein Teil infolge Aufspaltung der Methylendioxygruppen in phenol. Substanzen über. Das neutrale Rk.-Prod. ist zähl. u. krystallisiert nicht, liefert aber mit HNO<sub>3</sub> *Dinitrohinokinin* u. ist daher kein Phenyl-naphthalinderiv. — Läßt man 2 Moll. CH<sub>3</sub>MgJ auf 1 Mol Hinokinin in Ä. bei niedriger Temp. einwirken, so entsteht *2,2-Dimethyl-3,4-dipiperonyltetrahydrofuran* (V, R = CH<sub>3</sub>), zähl., nicht krystallisierend. Aber dessen *Dinitroderiv.*, C<sub>22</sub>H<sub>22</sub>O<sub>9</sub>N<sub>2</sub>, bildet gelbe Prismen, F. 159—160°,  $[\alpha]_D^{15} = -57,43^\circ$  in Aceton, u. liefert, mit KMnO<sub>4</sub> oxydiert, *6-Nitropiperonylsäure*, woraus sich die Stellung der NO<sub>2</sub>-Gruppen ergibt. Mit C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>MgBr erhält man analog *2,2-Diphenyl-3,4-dipiperonyltetrahydrofuran* (V, R = C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>), C<sub>32</sub>H<sub>26</sub>O<sub>5</sub>, Platten, F. 138°,  $[\alpha]_D^{15,5} = -172,41^\circ$  in Chlf.; *Dinitroderiv.*, C<sub>32</sub>H<sub>26</sub>O<sub>9</sub>N<sub>2</sub>, gelbe Nadeln, F. 191—192°. — Erhitzt man Hinokinin mit 6 Moll. CH<sub>3</sub>MgJ in konz. Bzl.- oder Toluollsg., so entsteht unter Aufspaltung der Methylendioxygruppen eine phenol. Verb. von Kp.<sub>0,05</sub> 230—235°, zähl., nicht krystallisierend, welche annähernd 2 OC<sub>2</sub>H<sub>5</sub> auf C<sub>24</sub>H<sub>32</sub>O<sub>5</sub> enthält, entsprechend Formel VI (R = CH<sub>3</sub>). Liefert mit (CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> den ebenfalls zähl. *Dimethyläther*, Kp.<sub>0,01</sub> 225—235°,  $[\alpha]_D^{15} =$

—57,39° in A., welcher durch  $\text{KMnO}_4$  unter Bldg. von *Äthyläthervanillinsäure* oxydiert wird u. ein *Dinitroderiv.*,  $\text{C}_{26}\text{H}_{34}\text{O}_8\text{N}_2$ , gelbe Nadeln, F. 148—152°, gibt. Durch Einw. von  $\text{CH}_3\text{MgJ}$  auf V ( $\text{R} = \text{C}_6\text{H}_5$ ) entsteht analog die nicht krystallisierende Verb. VI ( $\text{R} = \text{C}_6\text{H}_5$ ), welche wie oben in das *Dinitroderiv. des Dimethyläthers*,  $\text{C}_{36}\text{H}_{38}\text{O}_9\text{N}_2$ , gelbe Nadeln, F. 222—223°, übergeführt wurde. (J. pharmac. Soc. Japan 56. 19—23. April 1936. [Nach dtseh. Ausz. ref.] LINDENBAUM.

S. Keimatsu und T. Ishiguro, *Untersuchung der Bestandteile von Harzen*. VIII. *Synthese des Matairesinoldimethyläthers aus Hinokinin*. (VII. vgl. vorst. Ref.) Vff. haben *Hinokinin* mit methanol. KOH im Rohr 6—7 Stdn. auf 175—180° erhitzt u. ein Gemisch (A) der Phenole I u. II ( $\text{R} = \text{H}$ ) erhalten, brauner Sirup, wl. in A., ll. in A., Chlf.; in A. mit  $\text{FeCl}_3$  grün, auf Zusatz von Sodalsg. violett. Durch Erhitzen von A mit Acetanhydrid u. Na-Acetat auf 140—150° entsteht das Tetraacetat I ( $\text{R} = \text{CO}\cdot\text{CH}_3$ ), indem bei II ( $\text{R} = \text{H}$ ) die Methoxyethylgruppen abgespalten werden; ebenfalls sirupös; keine Färbung mit  $\text{FeCl}_3$ . — A liefert mit  $(\text{CH}_3)_2\text{SO}_4$  die Methyläther I u. II ( $\text{R} = \text{CH}_3$ ). Wird dieses Gemisch mit HCl erhitzt, so wird II ( $\text{R} = \text{CH}_3$ ) zu dem phenol. III verseift, welches sich von dem neutralen I ( $\text{R} = \text{CH}_3$ ) trennen läßt.



I ( $\text{R} = \text{CH}_3$ ),  $\text{C}_{22}\text{H}_{26}\text{O}_6$ , welches auch durch Methylierung von III mit  $(\text{CH}_3)_2\text{SO}_4$  erhältlich ist, bildet aus A. Prismen, F. 127—128°,  $[\alpha]_{\text{D}}^{20} = -34,25^\circ$  in Chlf., u. ist auf Grund

der Mischprobe ident. mit dem *Matairesinoldimethyläther* von HAWORTH u. RICHARDSON (C. 1935. II. 1379). *Dinitroderiv.*,  $\text{C}_{22}\text{H}_{24}\text{O}_{10}\text{N}_2$ , gelbe Nadeln, F. 177—178°,  $[\alpha]_{\text{D}}^{21} = -129,7^\circ$  in Chlf. *Dibromderiv.*,  $\text{C}_{22}\text{H}_{24}\text{O}_6\text{Br}_2$ , Prismen, F. 126—127°,  $[\alpha]_{\text{D}}^{21} = -39,19^\circ$  in Chlf. Diese beiden Derivv. vgl. l. c. Auch der *Arctigeninmethyläther* von OMAKI (C. 1935. II. 3664) ist offenbar dieselbe Substanz. — Das Acetat I ( $\text{R} = \text{CO}\cdot\text{CH}_3$ ) liefert mit  $(\text{CH}_3)_2\text{SO}_4$  u. KOH in A. ebenfalls hauptsächlich I ( $\text{R} = \text{CH}_3$ ). — Vff. haben ferner durch Umsetzen des Gemisches A mit  $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{SO}_4$  u. KOH das  $\alpha, \beta$ -Di-[3,4-diäthoxybenzyl]-butyrolacton (I,  $\text{R} = \text{C}_2\text{H}_5$ ) dargestellt. Dasselbe war ebenfalls sirupös, aber sein *Dinitroderiv.*,  $\text{C}_{26}\text{H}_{32}\text{O}_{10}\text{N}_2$ , bildet gelbe Platten, F. 161—162°,  $[\alpha]_{\text{D}}^{21} = -116,05^\circ$  in Chlf. — Da Hinokinin (Cubebinolid) durch einfachen Austausch der Methylendioxygruppen gegen Dimethoxygruppen in Matairesinoldimethyläther überführbar ist, dessen Konst. HAWORTH u. RICHARDSON aufgeklärt haben, so ist auch seine Konst. gesichert, entsprechend Formel I im vorst. Ref. (J. pharmac. Soc. Japan 56. 61—63. Mai 1936. Tokio, Univ. [Nach dtseh. Ausz. ref.] LINDENBAUM.

## E. Biologische Chemie. Physiologie. Medizin.

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

René Dubos, *Studien über den Mechanismus der Bildung eines spezifischen Bakterienenzym, welches das Kapselpolysaccharid des Typ III-Pneumococcus zersetzt*. (Vgl. C. 1932. II. 3257.) Der Mikroorganismus, welcher das Kapselpolysaccharid des Typ III-Pneumococcus zerlegt, wächst reichlich auf Caseinhydrolysat, bildet aber auf diesem Substrat nicht das die Zers. des Polysaccharids bewirkende Enzym aus. Suspensiert man aber eine größere Menge der so gewonnenen Zellen in einer Lsg. des Polysaccharids bei geeigneter Salzkonz., so wird das Polysaccharid rasch zers. u. man kann im Filtrat das spezif. Enzym nachweisen. Auf diese Weise lassen sich größere Mengen des Enzyms gewinnen als mit der früher beschriebenen Arbeitsweise. (J. exp. Medicine 62. 259—69. 1935.) HESSE.

René Dubos und Johannes H. Bauer, *Die Verwendung von abgestuften Kollodiummembranen für die Konzentrierung eines Bakterienenzym, welches zur Zersetzung des Kapselpolysaccharids des Typ III-Pneumococcus befähigt ist*. (Vgl. vorst. Ref.) Das fragliche Enzym ist an ein Protein gebunden, welches durch Filter mit durchschnittlicher Porenweite von 10,6  $\mu$  hindurchgeht, durch Filter mit Porenweite 8,2  $\mu$  aber zurückgehalten wird. Eine hierauf aufgebaute Arbeitsweise zur Enzymgewinnung wird ausführlich beschrieben. (J. exp. Medicine 62. 271—79. 1935. Hospital of the Rockefeller-Inst. for medical Research.) HESSE.

**Walter Reginald Wooldridge, Robert Knox und Vladimir Glass, Variabilität in der Aktivität der Bakterienezyme. I. Der Effekt des Alters der Kultur.** Die Wirksamkeit der meisten Bakteriendehydrogenasen (untersucht an *Bact. coli*, *Bact. aerogenes*, *Bact. pullorum*, *Bact. suispestifer*) kann erheblich variieren mit der Zeit, welche der Organismus vor dem Reifen wachsen konnte. Anscheinend wächst die Aktivität zunächst, erreicht ein Maximum u. nimmt dann allmählich ab. Man muß also bei Unterss. über den Enzymgeh. von Bakterien die Organismen in verschiedenen Stufen ihres Wachstums untersuchen. (*Biochemical J.* **30.** 926—31. Mai 1936. London, School of Hygiene and Tropical Medicine.) HESSE.

**Donald Devereux Woods, Hydrogenlyasen. IV. Die Synthesen von Ameisensäure durch Bakterien.** (III. vgl. C. 1934. I. 2297.) Ameisensäurehydrogenlyase aus *Bact. coli* vermag bei 38° u.  $pH = 7,4$  aus  $CO_2 + H_2$  (Gasgemisch von 5%  $CO_2$  in  $H_2$ ) Ameisensäure zu synthetisieren. (*Biochemical J.* **30.** 515—27. März 1936. Cambridge, Biochemical Lab.) HESSE.

**Vladimir Ignatieff und Hardolph Wasteneys, Phosphataseverteilung in einigen höheren Pflanzen.** Untersucht wurde die Verteilung der Phosphatase bei Bohnen (ruhende sowie keimende Samen, ferner die einzelnen Teile der wachsenden bzw. reifenden Pflanze), Kartoffel, Rettich u. Weizen. (*Biochemical J.* **30.** 1171—82. Juli 1936. Toronto, Univ. of Toronto.) HESSE.

**Jean Courtois, Vergleichende Hydrolyse von  $\alpha$ - und  $\beta$ -Glycerophosphorsäuren durch verschiedene pflanzliche Phosphatasen. II. Studie über Takadiastase.** (*Bull. Soc. Chim. biol.* **17.** 1318—39. 1935. — C. 1935. I. 2030.) HESSE.

**Oscar Bodansky, Die beschleunigende Wirkung von  $\alpha$ -Aminosäuren auf die Wirksamkeit der Knochenphosphatase.**  $\alpha$ -Aminosäuren beschleunigen in Konz. von 0,0001 Mol bis 0,01 Mol die Wrkg. der Knochenphosphatase. Die Größe der Beschleunigung ist eine Funktion der Konz. an Aminosäure; bei optimalen Konz. findet man für die einzelnen Aminosäuren dieselbe Größe der Beschleunigung. Das Gebiet der optimalen Beschleunigung wechselt mit den verschiedenen Säuren. Bei Konz., die größer als die optimalen sind, verursachen  $\alpha$ -Aminosäuren eine Hemmung. Andere organ. N-Verbb., welche keine  $\alpha$ -Aminocarboxybindung aufweisen, fördern die Enzymwrkg. nicht. Bei optimalen Konz. an Mg u.  $\alpha$ -Aminosäuren wird direkte Proportionalität zwischen Konz. an Knochenphosphatase u. Rk.-Geschwindigkeit beobachtet. Die Wrkg.-Weise der Aminosäuren besteht im Schutz des Enzyms vor Inaktivierung im Sinne von NORD (Mechanism of Enzyme Action, 1929). (*J. biol. Chemistry* **114.** 273 bis 288. Mai 1936. New York, University College of Medicine.) HESSE.

**K. Holwerda, P. E. Verkade und A. H. A. de Willigen, Vergleichende Untersuchungen über die Verseifungsgeschwindigkeit einiger einsäuriger Triglyceride unter Einfluß von Pankreasextrakt. I. Der Einfluß des Verteilungszustandes der Triglyceride auf die Verseifungsgeschwindigkeit.** Verss. mit *Tricaprylin*, *Trinonylin*, *Tricaprin* u. *Triundecylin* (vgl. VERKADE, C. 1933. I. 758), sowie Glycerinextrakt aus entfettetem Pankreaspulver ergaben starke Abhängigkeit der Spaltung des Triglycerids von seiner Verteilung. Die Spaltung nimmt mit der Anzahl Schläge pro Min. beim Schütteln zu, z. B. von 6,5% gebildeter Fettsäure bei 180 Schlägen auf 16,5% bei 300 Schlägen. Bei 280—300 Schlägen liegt ein Maximum; weitere Verstärkung des Schüttelns fördert die Spaltung nicht mehr. — Bei optimalem Verteilungszustand findet man die Verseifungsgeschwindigkeit (bei  $pH = 8,6$ , wo das Verseifungsprod. Natriumcaprylat im Gegensatz zur Caprylsäure bei  $pH = 5,0$  nicht hemmt) bei fortgesetzter Erhöhung der Triglyceridmenge schließlich — nämlich sobald genügend Grenzfläche für prakt. die gesamte Menge des Lipasekomplexes vorhanden ist — wenig oder gar nicht abhängig von der Triglyceridmenge. — Steigert man bei konstanter Menge an Triglycerid u. konstantem Schütteln die Menge des Pankreasextraktes, so nimmt die Verseifungsgeschwindigkeit nicht proportional der Enzymmenge zu, sondern viel weniger stark u. nähert sich schließlich einem Grenzwert. Dieser Grenzwert wird dadurch erreicht, daß die Grenzschicht mit Lipasekomplex gesätt. wird. (*Recueil Trav. chim. Pays-Bas* **55.** 43—57. 15/1. 1936. Rotterdam, Niederländ. Handels-Hochsch.) HESSE.

**Essie White Cohn und Margaret Hessler Brookes, Die diastatische Wirksamkeit von Rattenspeichel.** Rattenspeichel enthält ein diastat. Ferment, das in gleicher Weise wie Speicheldiastase des Menschen Stärke unter Bldg. von reduzierenden Zuckern abbaut. Das durch die Zucker aus FEHLINGScher Lsg. gebildete  $Cu_2O$  wurde nach Lösen in  $HNO_3$  u. Zusatz von  $NH_3$  mit Hilfe eines photoelektr. Colorimeters bestimmt.

(J. biol. Chemistry 114. 139—45. Mai 1936. Denver, Univ. of Denver u. Chicago, Univ. of Chicago.)

HESSE.

**Tadeusz Chrzaszcz** und **Jósef Janicki**, *Schwefelwasserstoff als Faktor bei der Bestimmung von freier und gebundener Amylase in ungekeimten Cerealien*. Auf der Grundlage früherer Arbeiten der Vff. (C. 1936. I. 1037) wird eine Methode beschrieben zur Best. der erst nach Behandlung der ungekeimten Cerealien mit H<sub>2</sub>S erfassbaren sog. „gebundenen“ Amylase. Die Methode wurde auf Roggen, Weizen u. Gerste angewendet. — Der nach Behandlung mit H<sub>2</sub>S sich ergebende Zuwachs an Amylase ist größer als der Zuwachs bei Behandlung mit Papain. (Biochemical J. 30. 342 bis 344. März 1936. Posen, Univ.)

HESSE.

**Alfons Schloemer**, *Die Amylase der Kuhmilch als  $\alpha$ -Amylase und der Einfluß der Temperatur und der Wasserstoffionenkonzentration auf ihre Wirksamkeit*. An Hand von Diffusionsverss. ergab sich, daß Kuhmilch eine  $\alpha$ -Amylase im Sinne von KUHN enthält. Die optimale u. maximale Temp. von Beständigkeit u. Wrkg. der Amylase sind Funktionen anderer Daten physikal.-chem. Natur, so der Konz. der Amylase, des Salzgeh. u. der [H<sup>+</sup>]-Temperaturoptimum: 37°; ebenso wie dieses kann das pH-Optimum je nach Aktivatoren u. Pufferlsg. schwanken: es liegt zwischen 6,3 u. 6,7. Verdünnung u. Kaltlagerung beeinflussen den Wirkungsgrad nicht. (Z. Unters. Lebensmittelchemie 71. 311—18. April 1936. München, Deutsche Forschungsanstalt f. Lebensmittelchemie.)

HESSE.

**E. Elion**, *Das Absorptionsspektrum des reduzierten Cytochroms der Bäckerhefen und der Bierhefen*. Vortrag auf dem V. Congrès de chimie biologique, Brüssel, 23.—25/10. 1935. — Nach FINK (C. 1936. I. 210) können Bäckerei- u. Bierhefen auf Grund der Cytochromabsorptionsspektren unterschieden werden. Vf. zeigt, daß nur die nach dem Lufthefeverf. hergestellten Bäckereihefen das von FINK beschriebene Spektrum zeigen, daß dagegen die nach dem alten Wiener Verf. hergestellten Hefen das gleiche Spektrum wie die Bierhefen nach FINK zeigen. Auch hat KEILIN eine Bierhefe beschrieben, deren Spektrum dem der Bäckereihefen entspricht. (Bull. Soc. Chim. biol. 18. 165 bis 172. Jan. 1936.)

HESSE.

**Rudolf Weidenhagen**, *Über ein einfaches Verfahren zur Abtrennung von  $\beta$ -h-Fructosidase aus Hefeautolysaten*. Das früher entwickelte Verf. zur Fällung der  $\beta$ -h-Fructosidase mit Tannin u. Elution mit schwach alkal. Mitteln (C. 1933. II. 73) ist nicht genügend sicher, da hierbei Abtrennung einer Vorfraktion in einem bestimmten, aber analyt. schwer faßbaren Stadium der Autolyse erfolgen muß; auch ist die Ausbeute bei der Elution unbefriedigend. Vf. fand, daß man das Enzym bei alkal. Rk. (pH = 8,0) abtrennen kann durch Zusatz von Erdalkalihydroxyden, die in den Hefeautolysaten (zweckmäßig hergestellt nach D. R. P. 585 992; C. 1933. II. 3779; WEIDENHAGEN, C. 1934. II. 2402) eine das Enzym adsorptiv mitnehmende Fällung erzeugen. Ca(OH)<sub>2</sub> fällt 65%, Ba(OH)<sub>2</sub> fällt 75%, Sr(OH)<sub>2</sub> aber überraschenderweise 100% des Enzyms (mit Alkalihydroxyd oder NH<sub>3</sub> erhält man dagegen nur enzymfreie Fällungen). Die Fällung der Erdalkalihydroxyde enthält kein Hefegummi. Die Ndd. können beliebig mit W. gewaschen werden, ohne daß das Enzym abgel. wird. Ablösen des Enzyms erfolgt dagegen leicht mittels solcher Säuren, die unl. Erdalkalisalze bilden, vorzugsweise Phosphorsäure u. deren saure Alkalisalze; besonders geeignet ist primäres Ammoniumphosphat. (Z. Wirtschaftsgruppe Zuckerind. 86. 473—81. Juni 1936. Berlin, Inst. f. Zuckerindustrie.)

HESSE.

**Denis Bach** und **Jean Fournier**, *Absorption von Oxalsäure durch Aspergillus repens*. Aspergillus repens bringt in Kultur (Nährboden nach CZAPECK, mit 140 mg Oxalsäure pro 25 cm) Oxalsäure zum Verschwinden. Die anfängliche Rk., die bei pH = 4,01, 5,96 bzw. 6,28 lag, stellt sich dabei auf den optimalen Wert von ungefähr pH = 5—6 ein. Offenbar wird die Oxalsäure, wenn sie sich in ionisierter Form vorfindet, zum Stoffwechsel u. Aufbau der Pilze ausgenutzt. (C. R. hebdom. Séances Acad. Sci. 201. 1416—18. Paris.)

SCHNITZER.

**Hidejiro Nishikawa**, *Biochemie der Fadenpilze*. IV. *Myceliale Bestandteile von Oospora sulphurea-ochracea*. (I.) (III. vgl. C. 1934. I. 2935.) Das Mycel des genannten Pilzes, gewachsen in Kojiwürze von der Konz. 8° Balling, wurde gepreßt, im H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>-Vakuum getrocknet, gepulvert u. erst mit k., dann mit w. Ä. erschöpfend extrahiert. Die Verarbeitung dieser Extrakte ergab folgende kristallinen Substanzen: C<sub>17</sub>H<sub>10</sub>O<sub>8</sub>, aus A. farblose Nadeln, F. 214°, unl. in W., Bzl., wl. in Ä., zl. in CH<sub>2</sub>OH, A., Essigester, ll. in Aceton, l. in NaOH u. NaHCO<sub>3</sub>, durch Säuren unverändert fällbar. In A. mit FeCl<sub>3</sub> violett. — C<sub>10</sub>H<sub>10</sub>O<sub>4</sub>, aus Eg. hellgelbe Nadeln, ab 230° gelb bis dunkel, bei ca. 240°

sinternd, F. 257° (Zers.), unl. in W., Bzl., Chlf., zl. in CH<sub>3</sub>OH, A., Aceton, l. in NaOH (hellgelb), unl. in NaHCO<sub>3</sub>. In A. mit FeCl<sub>3</sub> grün, später dunkel. — C<sub>17</sub>H<sub>16</sub>O<sub>8</sub>, aus A. rhomb. Krystalle, F. 200° (Schäumen), unl. in W., Bzl., swl. in Aceton, Chlf., wl. in Ä., zl. in h. CH<sub>3</sub>OH, A., l. in NaOH u. NaHCO<sub>3</sub>. Keine Färbung mit FeCl<sub>3</sub>. — C<sub>18</sub>H<sub>18</sub>O<sub>8</sub>, aus A. Prismen oder Blöcke, F. 190°, unl. in W., Bzl., Chlf., wl. in Ä., zl. in CH<sub>3</sub>OH, A., l. in NaOH, unl. in NaHCO<sub>3</sub>. In A. mit FeCl<sub>3</sub> violett, beim Stehen verbläsend. (Bull. agric. chem. Soc. Japan 12. 47—50. Mai 1936. Tottori, Agricult. Coll. [Orig.: engl.]

LINDENBAUM.

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

**Th. Weevers**, *Eine Betrachtung einiger phytochemischer Probleme*. In einer Species, Genus oder Familie ist es eine bestimmte Kombination einer Anzahl von chem. Verb. u. nicht eine einzelne Verb., die das phytochem. Charakteristikum bildet. — Eine Klassifikation der Pflanzen nach diesen Linien ist analog der üblichen Klassifikation auf einer morpholog. Basis. — Die Verb., die in verschiedenen nicht verwandten Familien vorkommen, sind immer über eine oder mehrere einfache Rkk. aus den Stoffwechslprodd. allgemeinen Vorkommens entstanden. — Für die Herzglykoside wird die nahe Verwandtschaft mit den überall vorhandenen Phytosterinen dargelegt. — Das weitverbreitete Vork. des Alkaloids *Trigonellin*, des Betains der Nicotinsäure, läßt sich erklären durch seine Verknüpfung mit Nicotinsäure, die nach **WARBURG**, **CHRISTIAN** u. **GRIESE** (C. 1935. II. 2830) durch Hydrolyse des Dehydrase-Co-Ferments in Blutkörperchen erhalten werden kann. Da von **A. W. H. van Herk** aus der Spadix von *Sauromatum guttatum* ein Co-Ferment mit derselben physiolog. Wrkg. erhalten worden ist, erscheint es sehr wahrscheinlich, daß dasselbe Co-Ferment überall in den höheren Pflanzen vorhanden ist. (Kon. Akad. Wetensch. Amsterdam, Proc. 39. 757 bis 761. Juni 1936.)

BEHRLE.

**E. Votocek** und **Luigi Sgarzi**, *Phytochemische Notizen: über die glucidischen Bestandteile der Früchte von Rosa rugosa*. Am alkoh. Auszug der Früchte von *Rosa rugosa* wurde ermittelt, daß die Früchte Glucose, Fructose u. etwas Saccharose enthalten. Der in W. l., in 96%ig. A. unl. Anteil besteht hauptsächlich aus furfuroilbildenden Polyglykosiden (Pentosen usw.). Unter den Hemicellulosen der Früchte ließen sich Polykosen feststellen, deren Hydrolyse Pentose u. Galaktose lieferte. Hydrolyse der Cellulose der Früchte ergab Glucose. (Coll. Trav. chim. Tchécoslovaquie 8. 185 bis 190. Mai 1936. Prag, Tschech. techn. Hochsch.)

BEHRLE.

**Arthur Geoffrey Norman**, *Die Zusammensetzung einiger pflanzlicher Fasern, insbesondere der Jute*. Der Xylangeh. pflanzlicher Fasern ermöglicht eine Klassifizierung derselben. Die Cellulose der hochwertigen Fasern (Flachs, Ramie, italien. Hanf) enthält geringe Mengen Xylan. Zur 2. Gruppe gehören Jute, Manillahanf, Sisalhanf, die als minderwertige Fasern hohen Xylangeh. aufweisen u. außerdem nachweisbare Mengen von *Lignin* u. *Hemicellulosen* enthalten. Diese Eingruppierung nach dem Xylangeh. war jedoch bei einer Reihe von Jutearten nicht möglich. (Biochemical J. 30. 831—38. Mai 1936. Rothamsted Experimental Station, Biochem. Sect.)

STUMM.

**Phyllis McKie** und **Joan Barnett**, *Der Stickstoff-Stoffwechsel des Erbsenkeimlings*. Im Gegensatz zur Lupine (vgl. **McKIE**, C. 1932. II. 388) tritt bei der Keimung der Erbse (*pisum sativum*) *Asparagin* nur spurenweise auf. Aus dem Vergleich der N-Bilanzen beider Pflanzen ist ersichtlich, daß die Rolle des *Asparagins* bei der Erbsenkeimung von den *Aminosäuren* übernommen wird. Das Nichtauftreten von *Asparagin* bei der Mobilisierung der Reserveproteine während der Erbsenkeimung stimmt zu dem im Vergleich zur Lupine hohen Geh. an Kohlenhydraten (I). So tritt *Asparagin* beim etiolierten Erbsenkeimling auf, wenn also die I-Bldg. verhindert ist. (Biochemical J. 30. 1010—13. Juni 1936. London, Westfield College, Dep. of Biochem.)

STUMMEYER.

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

**M. W. Woerdeman**, *Embryonale „Induktion“ durch chemische Stoffe*. Übersicht über die Entw. der Erkenntnisse der Induktionsstoffe; nach Ansicht des Vf. regen die eingeführten chem. Substanzen oder abgetöteten Implantate nur die embryonalen Felder an, rufen aber keine eigene Induktion hervor. Sie wirken also nur „ortsgemäß“, dringen aber keine neuen Potenzen mit. Die Ergebnisse anderer Autoren werden unter diesem Gesichtspunkt diskutiert. (Kon. Akad. Wetensch. Amsterdam, Proc. 39. 306—14. März 1936. Amsterdam, Univ., Departm. of Anatomy and Embryology.)

WESTPHAL.

Lena Enright, Versa V. Cole und F. A. Hitchcock, *Grundumsatz und Jodausscheidung während der Schwangerschaft*. Der erhöhte Grundumsatz während der Schwangerschaft erscheint durch das Wachstum des Fötus u. der zusätzlichen Gewebe bedingt. Die Verwendung von jodiertem Salz sichert die Jodzufuhr während der Schwangerschaft (etwa 1 mg täglich), wodurch die Stoffwechselsteigerung, die bei Schwangerschaft eintritt, teilweise verhindert zu werden scheint. In der dritten Woche ante partum steigt die J-Ausscheidung im Harn (Änderung der Schilddrüsenfunktion?). (Amer. J. Physiol. 113. 221—28. 1935. Columbus, Univ., Depp. Physiol., Med. and Surg. Res.)

SCHWAIBOLD.

\* Peter Hauptstein und Erwin Bühler, *Experimentelle Untersuchungen über die Stellung des Uterus im sexualhormonalen System*. (Vgl. C. 1935. II. 2536.) Pro Uterus der reifen Ratte wurden  $\frac{1}{2}$ —1 Ratteneinheit Follikelhormon gefunden; dies soll dort gespeichert, nicht aber gebildet werden. Nach Uterusexstirpation kommt es zu Erscheinungen (Verlängerung der Östrusstadien bis zum Daueröstrus mit sehr vielen Corpora lutea im Ovar, dann Rückgang dieser Erscheinungen bis zu Degenerationsmerkmalen im Eierstock), die von Vf. als die Folge einer erleichterten Ausschüttung der gonadotropen Wirkstoffe des Hypophysenvorderlappens (HVL.) gedeutet werden; die schließlich eintretende Degeneration der Eierstöcke soll ein Ausdruck verminderter hormonaler Tätigkeit des HVL. sein. Aus den Ergebnissen (Einzelheiten u. Abb. im Original) schließen Vf., daß der Uterus wahrscheinlich außer seiner Tätigkeit als Erfolgsorgan noch eine eigene innersekretor. Funktion ausübt, u. ihm somit im sexualhormonalen System die Stellung eines Regulationsorgans zukommt, das am Ablauf des Cyclus beteiligt ist. (Arch. Gynäkol. 162. 1—13. 20/6. 1936. Freiburg i. Br.) WESTPH.

Theodor Beckmann, *Schwangerschaft nach Behandlung funktioneller Keimdrüsenstörungen mit Keimdrüsenhormonen*. Während die Hormonbehandlung bei primär amenorrhöischen Frauen nicht zur Schwangerschaft führte, werden einige Fälle von sekundärer Amenorrhoe, Oligo-, Hypo- u. Dysmenorrhoe besprochen, bei denen unter der Wrkg. der Hormonbehandlung eine Gravidität mit Geburt gesunder Kinder eintrat. Die Therapie mit Follikelhormon (*Progynon oleosum*) u. Corpusluteum-Hormon erfolgte nach den von KAUFMANN angegebenen Richtlinien. (Arch. Gynäkol. 162. 21—26. 20/6. 1936. Berlin, Univ.-Frauenklinik der Charité.) WESTPHAL.

C. Kaufmann, *Über den therapeutischen Wert der weiblichen Keimdrüsenhormone*. Übersicht über Behandlungsart u. Erfolge bei Amenorrhöe, Dysmenorrhoe, Sterilität, Hypomenorrhoe, Temposchwankungen der Regel, hormonalen Blutungen u. habituellem Abort mit Follikelhormonen u. Progesteron. (Klin. Wschr. 15. 881—84. 20/6. 1936. Berlin, Univ.-Frauenklinik der Charité.) WESTPHAL.

Giuseppe Aurisicchio, *Neue Forschungen über das männliche Sexualhormon*. Vf. gibt zunächst einen Überblick über die bisherigen Testverff. des männlichen Sexualhormons u. schildert die Entw. eines eigenen Testes, der auf den „antifemininen“ Eigg. des männlichen Hormons beruht: weibliche jungfräuliche Kaninchen, die mit Ergon (an 3 Tagen je 1 ccm = 2 H.E. intramuskulär) behandelt werden, zeigen im Gegensatz zu unbehandelten Kontrolltieren stark abgeschwächte Kopulationslust u. Konzeptionsfähigkeit, während sie nach Aussetzen der Behandlung n. konzipieren u. austragen. Verfütterung von Testikelextrakt erzeugt Hemmung der hämorrhag. Follikeln; die follikelreifende Injektion von Schwangerharn kann durch gleichzeitige Injektion von Ergon unterdrückt und Follikelbildung überhaupt gehemmt werden. Vf. glaubt, daß die in den Extrakten enthaltenen männlichen Wirkstoffe auf dem Wege der Hypophyse die geschilderten Erscheinungen hervorrufen. (Dtsch. med. Wschr. 62. 1128—30. 10/7. 1936. Neapel, Univ. Pharmak. Inst.) DANNENBAUM.

E. Menninger-Lerchenthal, *Zur Frage der Behandlung von Frauen mit männlichem Sexualhormon*. Vf. versucht vergeblich, einen schweren Fall von Hebephrenie durch Hombreolinjektion zu bessern. Es wird lediglich beobachtet, daß die injizierten Mengen (312 H.E. binnen 2 Monaten, parenteral) eine Verzögerung der Menstruation um 6 bis 8 Tage verursachen, die nach Abschluß der Behandlung sofort wieder n. wird. Psych. Wrkg. oder Keimdrüsenbeschädigung nicht feststellbar. Die gegebene Dosis (312 H.E.) entspricht, auf Körpergewicht umgerechnet, genau der Menge Testisextrakt, die nach LENDLE an Ratten eben noch Hemmung der n. Brunstzyklen hervorruft. Vf. glaubt daß ~ 300 H.E., in mehreren Dosen aufgeteilt, die obere Grenze für Behandlung von Menschen darstellen. (Dtsch. med. Wschr. 62. 1132—33. 10/7. 1936. Tulln bei Wien, Sanatorium.) DANNENBAUM.

**Siegfried Leipner**, *Die Therapie einiger Hauterkrankungen mit männlichen Keimdrüsenhormonen*. Durch Behandlung mit Proviron (Androsteronbenzoat von SCHERING; 1 ccm = 5 mg = 25 H.-E.), das intramuskulär gegeben wird, u. anschließende Nachbehandlung mit Erugon (Dragees, peroral), werden hormonal bedingte Ekzeme u. Hautausschläge älterer u. jüngerer Patienten, bei denen jede andere Behandlung versagt hatte, auffallend glatt geheilt. Bedarf: ca. 8—10 Injektionen binnen 4—5 Wochen. Die Patienten betonen bedeutende Besserung des eigenen Befindens (Frische, Arbeitslust, guter Schlaf). (Dermatol. Wschr. 103. 914—18. 4/7. 1936.) DANNENBAUM.

**Americo Valerio**, *Die Behandlung der Prostatahypertrophie mit männlichem und weiblichem Sexualhormon*. Es wurden 35 Fälle von Fibroadenomen der Prostata (Patienten im Alter von 58—79 Jahren) mit Erugon u. gleichzeitig Unden behandelt. In 30 Fällen trat klin. Heilung ein; es bestand kein Restharn mehr (vor der Behandlung 140—250 ccm), alle subjektiven u. objektiven Störungen verschwanden. (Dtsch. med. Wschr. 62. 1133. 10/7. 1936. Rio de Janeiro, Brasilien.) WESTPHAL.

**R. Deanesly und A. S. Parkes**, *Testosteron*. Die Vff. kritisieren die Literaturangaben über die Wrkg. des Testikelhormons Testosteron u. sein Verhältnis zu Androsteron, das von BUTENANDT mit 6:1, von TSCHOPP mit 8:1 in bezug auf den Kapaunenkeim angeben u. von den Vff. zu ca. 6:1 gefunden wird; doch stößt ein Vergleich beider Wirkstoffe auf große Schwierigkeiten, da ihre Wrkg. auf Prostata u. Samenblasen ganz verschieden ist u. ihre Wirkungskurven ganz verschiedene Gestalt besitzen: nach TSCHOPPS Angaben ist das Aktivitätsverhältnis beider bei den Samenblasen 20:1, nach BUTENANDT u. den Vff. rund 10:1. — Die Vff. prüfen Derivv. des Testosterons auf ihre hormonalen Fähigkeiten: 17-Methyltestosteron wirkt auf Ratten stärker als Testosteron, bezogen auf die Kapauneneinheit, doch an Kapaunen besitzt es nur etwa  $\frac{1}{3}$  der Aktivität des Testosterons u. zeigt somit gegenüber anderen methylierten männlichen Hormonen ein anormales Verh. Überraschend ist auch das Verh. des Testosteronbenzoates, das noch in Gesamtdosen von 1 mg (über 5 Tage verteilt) kein sichtbares Wachstum des Kapaunenkeimes auslöst, während Androsteronbenzoat zwar prostriert, aber gleich wirksam wie Androsteron selbst ist. (Brit. med. J. 1936. I. 527—28. 14/3. London, National Institute for Medical Research.) DANN.

**G. Roussel**, *Testosteronacetat — ein synthetisches Keimdrüsenhormon*. Nach eigenen Methoden des Vf. hergestelltes Testosteronacetat bringt Kapaune, in hohen Dosen (1 mg pro Tag binnen ca. 7 Wochen) gegeben, zur Norm des gesunden Hahnes zurück: enormes Wachstum des Kammes, Krähen, Kampffreudigkeit — u. entwickelt auch in sehr geringen Dosen (20—40  $\gamma$  pro Tag) langsam den Kamm. 10-tägige tägliche Injektion von 200  $\gamma$  verursacht bei infantilen Ratten rapides Wachstum der Vesikulardrüsen. (Bull. Acad. Méd. 115 (3) 100. 458—61. 17/3. 1936.) DANNENBAUM.

**Israel S. Kleiner, Abner I. Weisman und Daniel I. Mishkind**, *Das Bitterlingweibchen als Testobjekt für männliche Hormone*. Der weibliche Bitterling reagiert mit einer Verlängerung seiner Legeröhre vorzugsweise auf männliche Hormone, was biolog. vielleicht durch die Vorgänge der Laichzeit erklärt werden kann, nicht aber auf östrogene Stoffe. Auch Hypophysenhormon (Prolan) bewirkt kein Wachstum. Dagegen läßt sich der Geh. von Harnen an männlichem Hormon rasch u. sicher bestimmen. Die Vff. definieren als Bitterlingeinheit diejenige geringste Menge Substanz, die dem Aquariumwasser zugesetzt, binnen 48 Stdn. ein merkliches Legeröhrenwachstum verursacht. (J. Amer. med. Ass. 106. 1643—44. 9/5. 1936. New York, 1450 East Sixty Fourth Street.) DANNENBAUM.

**James Anderson**, *Die biologische Schwangerschaftsdiagnose bei Tieren*. Es wird ein Überblick über die biolog. Grundlagen der Schwangerschaftsdiagnose auf hormonaler Basis gegeben; prakt. anwendbar ist sie nur bei der Stute. Die von verschiedenen Autoren mit dem Urintest u. dem Bluttest erhaltenen Ergebnisse werden diskutiert. (Veterinary J. 92. 200—211. Juni 1936. Kenya Colony, Division of Veterinary Res., Experiment. Station.) WESTPHAL.

**Zaki Morcos**, *Schwangerschaftstest*. Beschreibung der Schwangerschaftsdiagnose am Kaninchen. (Veterinary J. 92. 222—24. Juni 1936. Egyptian Univ., Veterinary School.) WESTPHAL.

**Zaki Morcos**, *Ein Schwangerschaftstest*. Inhaltlich ident. mit vorst. referierter Arbeit. (J. Egypt. med. Ass. 19. 444—49. Juli 1936. Egyptian Univ., Veterinary School.) WESTPHAL.

**Karl Julius Anselmino und Friedrich Hoffmann**, *Über den Nachweis einer stoffwechselwirksamen Substanz aus dem Ovarialfollikel*. Die stoffwechselwirksame

Substanz wurde folgendermaßen dargestellt: zu gemahlene Rinder- oder Schweineovarien wurde A. zugesetzt, so daß die A.-Konz. 70% war. Nach 1 Tag wurde der A. abgepreßt, Rückstand mit der 3-fachen Menge 70%ig. A. nochmals extrahiert, der A. aus den vereinigten Fraktionen abdest., der wss. Rückstand mit Ä. extrahiert, Ä. abgedampft, Rückstand zur Ausfällung des Cholesterins in Aceton gel, cholesterinhaltiger Nd. mit Aceton extrahiert, Rückstand der vereinigten Acetonfraktionen entweder zur Auswertung in Olivenöl aufgenommen oder zur weiteren Reinigung in alkoh. Kalilauge gel. (1 g Rückstand in 200 ccm) u. 8 Stdn. gekocht; A. abgedampft, durch Entmischung Ä./W. in Verseifbares u. Unverseifbares getrennt; die wirksame Substanz befindet sich im Unverseifbaren (Ä.). Bei der Entmischung zwischen PAe./Methanol geht sie in die Methanolphase. Prod. dickflüssiges Öl, das sich in allen Lipoidlösungsm. löst; 1 g enthält die wirksame Substanz aus 12—15 kg Ovarien. Die erste Extraktion wurde auch mit salzsäurehaltigem A. vom  $pH = 2,1$  vorgenommen. Bei Verwendung von Follikelsaft aus Rinderovarien als Ausgangsmaterial wurde zunächst durch Zusatz von 99%ig. A. enteiweißt. Mit den so gewonnenen Präparaten konnten im Tierexperiment Steigerung des Grundumsatzes, Zunahme des Blutkalkspiegels, gesteigerte Blutketonkörperbildung, sowie eine Verstärkung der Insulin-Blutzuckerwrkg. nachgewiesen werden. Im Gegensatz hierzu waren kristallisiertes Östron u. Östradiol vollkommen unwirksam, ebenso wie in gleicher Weise aus Leber u. Milz hergestellte Extrakte. Die Wrkg. der Extrakte auf den Grundumsatz u. den Blutkalkspiegel fehlt nach Entfernung der Schilddrüse u. der Nebenschilddrüsen, verläuft also wohl über diese. *Equilin* u. *Equilenin* haben keine Wrkg. in genanntem Sinne. (Arch. Gynäkol. 162. 176—88. 20/6. 1936. Düsseldorf, Frauenklinik der Medizin. Akademie.) WESTPHAL.

**Frank A. Riebel**, *Allergischer Schnupfen bei der Menstruation durch Ovarialhormon*. Vf. berichtet über einen Fall von Schnupfen, der regelmäßig bei einer Patientin bei der Menstruation auftrat, u. der auch durch Verabreichung von Follikulin künstlich hervorgerufen werden konnte. Nach der Unters. scheint in diesem Fall Follikulin als allerg. Agens zu wirken. (Ann. intern. Med. 9. 91—92. 1935. Columbus Ohio.) SCHMIDT-THOMÉ.

**E. de Amilibia, M. M. Mendizábal und J. Botella-Llusiá**, *Ovarialhormone und Schilddrüsenfunktion*. Mit Hilfe genauer Testmethoden (die zur Entdeckung der thyretropen Wirkstoffe des HVL. geführt haben), wird die Wrkg. der beiden Ovarialhormone auf die Schilddrüse untersucht. Männliche Ratten, die etwa 3 Wochen auf „Ruhekost“ (nach OEHME, KLEINE, PAAL) gesetzt waren, wurden 5 Tage lang zu einem Teil mit insgesamt 200 M.-E. Follikelhormon (Progynon „Schering“) u. zum anderen Teil mit 1 Cl.-E. Luteohormon (Proluton „Schering“) behandelt. Es zeigt sich, daß das Follikelhormon stark stimulierend auf die Schilddrüse einwirkt, indem es deutliche Proliferation des Drüsenepithels mit Basedowisierung des ganzen Parenchyms hervorruft. Das Luteohormon dagegen bleibt ganz wirkungslos. Je nach der Zeitdauer der Follikelhormonbehandlung scheinen Unterschiede in der Wrkgs.-Art vorzuliegen, so daß hierdurch die Widersprüche, die zu den Ergebnissen anderer Autoren bestehen, erklärt werden könnten. (Klin. Wschr. 15. 1001—1004. 11/7. 1936. Madrid, Provinzialinst. f. Geburtshilfe, II. Abt.) STÖRMER.

**Leo Loeb**, *Das Schilddrüsen stimulierende Hormon des Hypophysenvorderlappens*. Übersicht über die Beeinflussung der Schilddrüse durch die Hypophyse. (Ann. intern. Med. 9. 13—18. 1935. St. Louis, Missouri.) SCHMIDT-THOMÉ.

**Howard C. Taylor**, *Die Beziehung der chronischen Mastitis zu gewissen Hormonen des Ovars und der Hypophyse und zu damit zusammenfallenden gynäkologischen Verletzungen*. I. Teil. *Theoretische Betrachtungen und histologische Untersuchungen*. (II. vgl. C. 1936. II. 1564.) (Surgery, Gynecol. Obstetrics 62. 129—48. Febr. 1936. New York, Memorial Hosp.) SCHMIDT-THOMÉ.

**August A. Werner, Douglas Kelling, Dorothy Ellersieck und George A. Johns**, *Wirkung des gonadotropen Extraktes aus Hypophyse bei Kryptorchismus*. Es wird über eine Reihe von Fällen von Retentio testis berichtet (Alter 5—13 Jahre), die erfolgreich mit gonadotropem Extrakt aus Hypophysenvorderlappen behandelt wurden. Bei einer Dosis von täglich oder jeden 2. Tag 1 oder 2 ccm (= 10 oder 20 Ratteneinheiten) trat der Descensus meist innerhalb von einem Monat ein. (J. Amer. med. Ass. 106. 1541—43. 2/5. 1936. St. Louis, Univ., School of Medicine, Departm. of Med.) WESTPH.

**Frank A. Simon und C. F. Ryder**, *Überempfindlichkeit gegen Hypophysenextrakte*. Es wird über einige Fälle von Überempfindlichkeit gegen Hypophysenextrakt

berichtet, die selten auftritt. Verss. mit verschiedenen Substanzen zeigten, daß die Haut ein spezifisch überempfindliches Organ gegen einige Bestandteile der Hypophysen einiger Tierrassen u. des Menschen ist. Diese Bestandteile sind nicht ident. mit dem vasopressor. oder dem Oxytocinprinzip des Hypophysenhinterlappens. (J. Amer. med. Ass. 106. 512—15. 15/2. 1936. Louisville, KY.) SCHMIDT-THOMÉ.

**Frank Hawking**, *Unterschiedliche Zellzahlen der Hypophyse bei Hypertension und endokrinen Störungen*. Es wurden bei verschiedenen Krankheiten Zellzählungen der Hypophyse nach der Methode von RASMUSSEN vorgenommen u. zwar bei essentieller Hypertension, bei Diabetes mellitus, bei Hyperthyreoidismus oder Basedow u. bei der ADDISONschen Krankheit. Einzelheiten siehe Original. (J. Pathol. Bacteriology 42. 689—702. Mai 1936. Leeds, Dep. of Pathol., School of Med. u. Cardiff, Dep. of Pharmacol., Welsh National School of Med.) SCHMIDT-THOMÉ.

**Bernardo A. Houssay**, *Hypophyse und Stoffwechsel*. Vf. gibt eine ausführliche Literaturübersicht (437 Zitate) über den Zusammenhang zwischen Hypophyse u. Stoffwechsel, sowie über seine eigenen Arbeiten auf diesem Gebiete. (New England J. Med. 214. 961—71. 14/5. 1936. Buenos Aires, Univ., Fac. of Med. Sci.) SCHMIDT-THOMÉ.

**Hans Otto Neumann**, *Experimentelle Untersuchungen zum Problem der Nebennierenrindenüberfunktion*. Mit Nebennierenrindenhormonpräparaten (I. G. FARBEN, GEDEON RICHTER, PROMONTA) ließ sich an infantilen Meerschweinchen, Mäusen u. Kaninchen keine geschlechtliche Frühreife erzielen. Bei geschlechtsreifen weißen Mäusen wurde durch *Cortin* (DEGEWOP), *Cortidyn* (PROMONTA) u. *Pancortex* (HENNING) eine Einstellung bzw. Verzögerung der Eierstocksfunction hervorgerufen, gleichzeitig trat temporäre Sterilität ein, die nach Aussetzen der Behandlung wieder verschwand. Die mikroskop. Unters. der Genitalorgane u. der Nebennieren (Abb. im Original) stand hiernit in Übereinstimmung. (Arch. Gynäkol. 162. 158—75. 20/6. 1936. Marburg, Lahn, Univ.-Frauenklinik.) WESTPHAL.

**A. Edelmann und G. Singer**, *Hyperglykämie und Glykosurie. Ein Beitrag zur Korrelation Insulin-Adrenalin*. Die Verteilung des Zuckers zwischen Blutplasma u. Erythrocyten ist abhängig vom Verhältnis zwischen Adrenalin u. Insulin, die in dieser Hinsicht sich wie Antagonisten verhalten. Für die Wrkg. des Adrenalins, das Erhöhung des Plasmazuckers bedingt, wird ein indirekter Weg über die Mobilisierung einer den Kohlehydratstoffwechsel regelnden Substanz als möglich diskutiert. Die Wechselbeziehung zwischen Adrenalin u. Insulin scheint eine so innige, daß ein Überwiegen des einen beim n. Tier zur kompensator. Ausschüttung des anderen u. schließlich, unter Schwankungen nach beiden Seiten bei künstlicher Störung, zur Erreichung des Gleichgewichts führt. Das Verhältnis des Plasmazuckers zum Gesamtblutzucker spiegelt den Wettstreit zwischen Adrenalin u. Insulin deutlich wieder. Die Höhe der sog. „Nierenschwelle“ wird durch die Verss. der Vff. nicht deutbar. (Wien. Arch. inn. Med. 28. 397—414. 27/4. 1936. Wien, S. Canning Childs-Spital u. Forschungsinstitut.) DANNENBAUM.

**Egon Fenz**, *Über Häufigkeit und Besonderheiten des insulinempfindlichen und insulinresistenten Diabetes*. An Hand eines größeren, genau beobachteten Diabetiker-materials wird festgestellt, daß die mit Insulin behandelten Diabetiker etwa zur Hälfte der insulinresistenten Form, etwa zu einem Drittel der insulinempfindlichen Form u. der Rest Mittelformen angehört. Der Zusammenhang dieser Erscheinung mit Konst., Lebensalter u. anderem wird untersucht. Klin. Einzelheiten siehe im Original. (Klin. Wschr. 15. 681—83. 9/5. 1936. Wien, Kaiserin Elisabeth-Spital, I. Med. Abt.) SCHMIDT-THOMÉ.

**S. Soskin, I. A. Mirsky, L. M. Zimmerman und R. C. Heller**, *Normale Dextrosetoleranzkurve in Abwesenheit von Insulin beim hypophysektomierten und pankreatisierten Hund*. Bei hypophysen- u. pankreaslosen Hunden, bei denen die Anwesenheit von Insulin völlig ausgeschlossen war, wurden n. Dextrosetoleranzkurven gefunden. Diese Ergebnisse stehen im Widerspruch zu allen bisherigen Hypothesen, die eine Rk. des Pankreas oder eine Aktivierung von Insulin nach Zuckerverarbeitung annehmen. Die n. Dextrosetoleranzkurve wird hervorgerufen durch eine homöostat. Rk. der Leber, durch welche dieses Organ nach Zufuhr von exogenem Zucker weniger Zucker in das Blut abgibt. Man kann das Ansteigen des Blutzuckers als Anreiz auf den hepat. regulator. Mechanismus ansehen; Pankreas u. Hypophyse üben einen antagonist. Einfluß aufeinander aus, wodurch das Blutzuckerniveau oder die Schwelle, bei der die homöostat. Rk. einsetzt, geregelt wird. Klin. u. experimentelle Änderungen im Kohlenhydratstoffwechsel durch Hypo- oder Hyperfunktion der Hypophyse oder des Pankreas

werden am besten als Störungen des geschilderten Lebermechanismus erklärt. (Amer. J. Physiol. 114. 648—52. 1/2. 1936. Chicago, Metabolic Lab. of Dep. of Physiol., Michael Reese Hosp., u. Dep. of Physiol., Univ. of Chicago.) SCHMIDT-THOMÉ.

Israel Magat und Michel Magat, *Das Ultraviolettpektrum des normalen und leukämischen Blutes*. Vff. haben das Blut n. u. leukäm. Hühner untersucht; die Legg. enthielten 0,02 cem Blut in 25 cem Blut. Vff. beobachteten 5 Absorptionsbanden: 1. 4110 Å, 2. 3430 Å, 3. 2895 Å, 4. 2800 Å, 5. < 2400 Å. Der Ursprung von drei dieser Banden ist bekannt; die Bande 1 entspricht dem Atmungsferment, die Bande 4 wahrscheinlich den Proteinen, die Bande 5 ist wahrscheinlich plasmat. Ursprungs (Globulin). Aus dem Kurvenbild (vgl. Original) des Blutes leukäm. Hühner — Leukämie wird immer begleitet von Anämie, die Konz. des Hämoglobins im Blut wird geringer — erkennt man, daß die Banden 3 u. 4 im leukäm. Blut wesentlich höher liegen als die des n. Blutes. (C. R. hebdom. Séances Acad. Sci. 202. 2181—84. 29/6. 1936.) BAERT.

J. Bence, J. Lendvai und J. Székely, *Der Kupfergehalt des Blutes bei Anämien*. (Vgl. C. 1934. I. 1514.) Der Cu-Geh. nimmt bei den verschiedenen Formen der Anämien zu, wenn erhöhte Erythrocytenbildg. damit einhergeht. Die Cu-Erhöhung fehlt, wenn noch nicht genügend Zeit zur Entw. der erhöhten Knochenmarktätigkeit vergangen ist (kurz nach großen Blutungen), oder bei inakt. Knochenmark. Cu scheint eine entscheidende Wrkg. auf die zahlenmäßige Erhöhung der Blutkörperchen zu haben. (Z. klin. Med. 130. 299—309. 30/6. 1936. Budapest, St. Stephan-Krankenhaus.) SCHWAIB.

F. Reimann, F. Hemmrich und H. Steiner, *Ist die „Vorstufe“ des wirksamen antianämischen Stoffes in der Leber mit dem „exogenen Faktor“ („extrinsic factor“) Castles in der Muskulatur identisch?* Der Antiperniciosastoff in Muskel u. Leber ist einheitlich u. ident. Der „exogene Faktor“ ist ebenso wie das „Hämogen“ nur wenig wirksam. Durch Einw. des CASTLESchen Fermentes im Magensaft wird er in wirksam antianäm. Stoff umgewandelt. Die nichtaktivierten Stoffe sind bis 100° wärmeresistent. Der durch die Verdauung daraus gebildete antianäm. Stoff wird durch kurze Erwärmung auf 80° inaktiviert oder zerstört. Die inakt. Vorstufe ist in W. u. verd. A. l., durch konz. A. wird sie gefällt. Sie ist an Eiweiß leicht adsorbierbar. Darst. aus frischem, feinvermahlenem Rindfleisch siehe Original. Wrkg. besteht bei Perniciosakranken in starker Ausschwemmung von Reticulocyten, Anstieg der Erythrocyten u. des Hämoglobins. (Z. klin. Med. 129. 659—84. 18/4. 1936. Prag, Deutsche Univ., 1. med. Klinik.) GEBRKE.

W. C. Cutting und R. D. Cutter, *Das gesamte Plasmaprotein bei normalen und hungernden Ratten*. Durch Anwendung eines Durchströmungsverf., das beschrieben wird, u. Best. des Blutproteingeh. kann der gesamte Plasmaproteingeh. einer Ratte ermittelt werden. Dieser nimmt während des Hungerns entsprechend der Zeitdauer ab. Das Lymphprotein ähnelt dem Plasmaprotein bzgl. Zus. u. Aufgabe im Organismus. (Amer. J. Physiol. 113. 150—58. 1935. San Francisco, Univ. School Med.) SCHWAIB.

Louis L. Madsen, *Die vergleichswisehen Wirkungen von Lebertran, Lebertran-konzentrat, Schweinefett und Baumwollsamönl in einer synthetischen Nahrung auf die Entwicklung von ernährungsbedingter Muskeldystrophie*. (Vgl. C. 1936. I. 2382.) Die fettarme Grundnahrung, mit Zusatz des Unverseifbaren von Lebertran als Vitaminquelle, bewirkte nahezu die gleiche Dystrophie, wie die gleiche Nahrung mit 6% Schweinefett; ein Zusatz von 6% Baumwollsamönl anstatt Schweinefett schützte die Vers.-Tiere (Meerschweinchen u. Kaninchen) weitgehend; Lebertran anstatt des Unverseifbaren schützte nicht. Weiter ergaben sich Hinweise, daß die Muskelveränderungen nicht allein mit Fett zusammenhängen. Diese Ernährungs dystrophie ist unter anderem gekennzeichnet durch verminderten Kreatingeh. u. eine Neigung zu erhöhtem O<sub>2</sub>-Verbrauch (in vitro) der Muskeln. (J. Nutrit. 11. 471—93. 10/5. 1936. New York, Columbia Univ., Coll. Physicians and Surg.) SCHWAIBOLD.

Ludwig Pincussen, *Über den Einfluß verschieden bestrahlten Hafers auf den Kohlenhydratstoffwechsel*. (Vgl. C. 1932. II. 1196.) Bei Verfütterung von bestrahltem Hafer war die Ablagerung von Glykogen in Leber u. Muskel erhöht (Ratte), ebenso auch der Zuckergeh. des Blutes; der Milchsäuregeh. war vermindert. Offenbar lag erhöhte Verbrennung von Kohlenhydrat vor unter Einsparung anderer Kraftreserven. (Strahlentherapie 51. 685—88. 1934. Berlin.) SCHWAIBOLD.

H. G. K. Westenbrink und A. Middelbeek, *Über die Korrelationen zwischen den Geschwindigkeiten der Darmresorption einiger einfacher Zucker*. Die Beziehung zwischen den Resorptionsgeschwindigkeiten von Glucose u. Galaktose ist viel enger als von Glucose u. Xylose; die Resorption dieser beiden wird offenbar von verschiedenen

Faktoren begrenzt. Während also die Resorptionsgeschwindigkeit verschiedener Stoffe voneinander unabhängig sind, besteht wohl eine enge Korrelation bei nahe verwandten Stoffen; aber auch für Glucose u. Galaktose wird keine lineare Beziehung gefunden, so daß auch hier verschiedene Faktoren anzunehmen sind. (Arch. néerl. Physiol. Homme Animaux 21. 283—93. 19/6. 1936. Amsterdam, Univ., Lab. Physiol. Chem.)

SCHWAIBOLD.

\* **Lucie Randoïn**, *Vitamine, Traubensaft und Weine*. Zusammenfassender Bericht: die wasserlöslichen Vitamine in frischem u. konserviertem Traubensaft u. in Wein. Schlußfolgerungen über die Möglichkeiten der möglichst weitgehenden Erhaltung der Vitamine des Traubensaftes im Wein. (Bull. Soc. sci. Hyg. aliment. Aliment. ration. Homme 24. 18—40. 1936. Paris, École Hautes-Études.)

SCHWAIBOLD.

**L. Karczag** und **M. Hanák**, *Spektrographische Untersuchungen über die Röntgenstrahlenempfindlichkeit des Magensaftes und einiger wasserlöslicher Vitamine*. (Vgl. C. 1935. II. 1757.) Magensaft verhält sich wie B<sub>2</sub> (Verschiebung der Maxima u. Minima nach höheren Extinktionen), sein Ultrafiltrat wie B<sub>1</sub> (niedrigere Extinktionen); demnach besteht ein deutlicher Unterschied dieser Prodd. gegenüber Vitamin C (vollständige Zerstörung) u. Vitamin H. (Z. klin. Med. 130. 310—12. 30/6. 1936. Budapest, St. Rochus-Krankenhaus.)

SCHWAIBOLD.

**Marion M. Cunningham**, *Vitamine bei der Ernährung des Schweines. Der Vitamin-A- und -D-Gehalt von Voll- und Magermilch, jungem Raygras und in der Sonne getrocknetem Heu, mit besonderer Hinsicht auf den Vitaminbedarf des Schweines*. (Vgl. C. 1936. I. 3359.) In Magermilch konnte bei Rattenvers. weder Vitamin A, noch D nachgewiesen werden. Vollmilch enthielt 454 internationale A-Einheiten u. 28 D-Einheiten in 1/2 l, das Raygras enthielt 35 bzw. 7 Einheiten (lufttrocken), das Heu enthielt 10 bzw. 6 Einheiten in 100 g. Der Vitamin-A- u. -D-Bedarf des Schweines wird besprochen (A-Mangel bei vorwiegender Fütterung mit Magermilch). (New Zealand J. Sci. Technol. 17. 673—78. April 1936. Wallaceville, Dep. Agric.)

SCHWAIBOLD.

**Johanne Christiansen**, *Vitaminmangelkrankheiten in Dänemark*. Ausführungen über die A- u. D-Versorgung u. deren Schwankungen, sowie die damit verbundenen Erscheinungen bei der Bevölkerung. (Dtsch. med. Wschr. 62. 1262 bis 1264. 1/8. 1936. Kopenhagen.)

SCHWAIBOLD.

**William Cyras Sherman** und **Conrad Arnold Elvehjem**, *In vitro-Untersuchungen über den Milchsäurestoffwechsel in Geweben von polyneuritischen Hühnern*. (Vgl. C. 1935. I. 3438.) Unters. der Milchsäureoxydation bei Geweben von n. u. polyneurit. Hühnern durch Messung des O<sub>2</sub>-Verbrauchs, des Milchsäureabbaus u. der Zeitdauer der Methylenblaufärbung. Bei Hirngewebe war die Oxydation wenig verändert, jedoch fand sich bei Herzgewebe avitaminot. Tiere verminderter O<sub>2</sub>-Verbrauch u. Abbau der Milchsäure; B<sub>1</sub>-Zusätze haben im ersten Fall keine Wrkg., im letzteren bewirken sie erhöhte O<sub>2</sub>-Aufnahme. Bei avitaminot. Gewebe hemmten Zusätze von Brenztraubensäure die Dehydrogenasewirksamkeit stärker als bei n. Geweben. B<sub>1</sub> wirkt demnach nicht unmittelbar auf die Milchsäuredehydrierung, sondern offenbar in bezug auf einen in nahem Zusammenhang damit stehenden Vorgang. (Biochemical J. 30. 785—93. Mai 1936. Madison, Univ., Dep. Agric. Chem.)

SCHWAIBOLD.

**R. Ammon** und **G. Grave**, *Die angebliche Vitamin-C-Bildung aus Mannose durch Leberbrei*. Es gelang nicht, die Bldg. von Ascorbinsäure aus Mannose durch Rattenleberbrei zu bestätigen. In Vers. mit Cysteinuzusatz wird gezeigt, daß manchmal eine scheinbare Zunahme des Red.-Vermögens eintritt, die aber offenbar method. bedingt ist. (Z. Vitaminforschg. 5. 185—92. Juli 1936. Berlin, Univ., Pathol. Inst.)

SCHWAIBOLD.

**Konrad Bernhauer**, **Bruno Görlich** und **Emil Köcher**, *Über die Bildung C-vitaminähnlicher Substanzen durch Pilze und Bakterien*. I. Die gebildete Menge an reduzierender Substanz stieg mit zunehmender Zuckerkonz. (bis 20%) im Nährmedium. Höchstwerte zwischen 15. u. 25. Tag. In Ggw. von CaCO<sub>3</sub> wurde nur etwa 2/3 der Menge in saurer Lsg. gebildet (geeignetster Ausgangs-pH-Wert = 2,8—3). Meist bilden Stämme (*Aspergillus niger*), die gute Säurebildner sind, auch am meisten reduzierende Substanz. Rohrzucker war das geeignetste Nährmaterial zur Bldg. reduzierender Substanz. (Biochem. Z. 286. 60—65. 24/6. 1936. Prag, Deutsche Univ., Chem. Lab.)

SCHWAIBOLD.

**Sylvester Solomon Zilva**, *Die Wirkung unvollständiger Nahrung auf die Konzentration von Ascorbinsäure in den Organen von Ratten*. (Vgl. C. 1935. I. 3001.) Im Gegensatz zum C-Geh. der Leber n. ernährter Tiere wurde der C-Geh. des Darmes

nicht in einer Höhe beobachtet (0,19 mg/g) wie von anderen Autoren; nach 2-tägigem Hungern war sein C-Geh. höher, was aber offenbar nicht auf einer C-Synthese beruhte, sondern auf einer Abnahme von Trockensubstanz u. Gewicht des Darmes bei gleichbleibendem C-Geh. Auch bei reiner Kohlenhydratnahrung fanden ähnliche Veränderungen statt, u. es konnte keine sichere Erhöhung des absol. C-Geh. in Leber u. Darm festgestellt werden; nach 3-tägiger Kohlenhydratnahrung anschließend an 2-tägiges Hungern waren die Gehh. deutlich niedriger als bei n. ernährten Tieren. Auch bei Protein-Fettnahrung u. bei Fettnahrung fanden sich meist Abnahmen des absol. C-Geh. dieser Organe. Die Annahme einer C-Synthese in Darm u. Leber (im besonderen aus Kohlenhydraten) wird demnach durch diese Ergebnisse nicht gestützt. (Biochemical J. 30. 857—67. Mai 1936. London, Lister-Inst.) SCHWAIBOLD.

**Carl M. Lyman und C. G. King**, *Die Wirkung von Diphtherietoxin auf den Vitamin-C-Gehalt von Meerschweinchengewebe*. (Vgl. C. 1935. II. 2395.) Nach solchen Toxininjektionen wurde eine bedeutende Abnahme des C-Geh. von Nebenniere, Pankreas u. Niere (im Mittel 38, 25 u. 21%) festgestellt, bei Leber war in einigen Fällen eine Zunahme der reduzierenden Stoffe zu beobachten (Mobilisierung von C als Abwehrmechanismus?). Demnach besteht eine quantitative Beziehung zwischen dem Ernährungszustand (C) u. der Gewebeschädigung durch dieses Toxin. (J. Pharmacol. exp. Therapeutics 56. 209—15. Febr. 1936. Pittsburgh, Univ., Dep. Chem.) SCHWAIBOLD.

**R. K. Chakraborty und A. N. Roy**, *Die Wirkung der Zufuhr von Vitamin C auf die Vitamin-C-Konzentration der Milch laktierender Frauen*. Zufuhr von etwas größeren Mengen Orangensaft bewirkte eine deutliche Steigerung der C-Konz. in der Milch u. eine beträchtliche Erhöhung der C-Ausscheidung im Harn. (Indian med. Gaz. 71. 335—36. Juni 1936. Calcutta, Inst. Med. Res.) SCHWAIBOLD.

**W. Klodt**, *Perorale Vitamin-C-Therapie*. Es wurde festgestellt, daß per os zugeführte Ascorbinsäure weniger wirksam ist als intravenös zugeführte, die erste Art der Zufuhr also bei leichteren Fällen angezeigt ist. Die geringere Wrkg. ist teilweise durch Zerfall der Ascorbinsäure im Magen u. Darm bedingt, was durch Zusatz von reduzierenden Stoffen oder Lsg. in Fruchtsäften oder Milch verhindert werden kann. Bei Therapie per os sind Fruchtsäfte (event. verstärkt durch Zusatz von Ascorbinsäure) reiner Ascorbinsäure wegen günstigerer Wrkg. vorzuziehen. (Fortschr. d. Therap. 12. 335—42. Juni 1936. Köln, Univ., Med. Klinik.) SCHWAIBOLD.

**A. Hochwald**, *Anaphylaktischer Shock und Vitamin C*. II. Mitt. (Vgl. C. 1936. I. 1451.) Cystein u. Na-Thiosulfat zeigen Hemmungswrkg. gegenüber dem Shock, wie Ascorbinsäure u. Glutathion. Die Empfindlichkeit des Meerschweinchens gegenüber dem Shock ist im Winter erhöht, ebenso die zur Shockhemmung benötigte Menge Ascorbinsäure. Die shockhemmende Wrkg. dieser Stoffe wird auf deren Redoxpotential bezogen (Hemmung der Histaminbildung?). Eine Hypothese des anaphylakt. Shocks wird aufgestellt. (Z. ges. exp. Med. 98. 578—82. 1936. Prag, Deutsche Univ., II. Med. Klinik.) SCHWAIBOLD.

**R. Tislowitz und J. Fliederbaum**, *Untersuchungen über den Einfluß der Vitamine auf die Wasseraffinität des Blutes*. II. Mitt. *Vitamin D*. (I. vgl. C. 1936. I. 1651.) Einmalige u. wiederholte D-Zufuhr per os senkt die W.-Affinität des Blutes deutlich (ohne Abhängigkeit von der Dosis); nach sehr großen D-Dosen tritt stärkere Senkung ein; parenterale Zufuhr wirkt schon nach 2 Stdn. Bzgl. der Wrkg. auf den onkot. Druck des Blutplasmas verhalten sich die Vitamine C u. D entgegengesetzt. (Z. ges. exp. Med. 98. 735—38. 30/6. 1936. Warschau, Univ., Inst. allg. u. exp. Pathol.) SCHWAIBOLD.

**James Templeton Lowe und Harry Steenbock**, *Cerealien und Rachitis*. VII. *Die Rolle des anorganischen Phosphors für die Verkalkung bei Cerealienahrung*. (VI. vgl. C. 1936. I. 4032.) In Fütterungsverss. an Ratten wurde nachgewiesen, daß die geringere rachitogene Wirksamkeit von gekeimtem autolytierten Mais, von unreifem oder mit HCl behandeltem Mais auf deren erhöhte Gehh. an anorgan. P zurückzuführen ist. Die HCl-Behandlung erhöhte die antirachit. Wirksamkeit entsprechend der Phytinhydrolyse. Phytin erwies sich als schlecht ausnutzbare P-Quelle im Gegensatz zu  $H_2PO_4$  u. Na-Glycerophosphat. Die verkalkende Wrkg. von säurebehandeltem Mais war etwas stärker, als der Zunahme des Geh. an anorgan. P entsprach, so daß möglicherweise noch andere Faktoren in Frage kommen. (Biochemical J. 30. 1126—34. Juli 1936. Madison, Univ., Lab. Agric. Chem.) SCHWAIBOLD.

**Georg Oskar Harnapp**, *Rachitisbehandlung durch einmalige Verabfolgung von Vitamin D<sub>2</sub>*. Unterss. an mehreren Fällen ergaben in keinem Falle irgendeine Störung. Eine Einzelgabe von 12—15 mg genügt zur vollständigen Rachitisheilung (7,5 mg

reichten nicht aus). In allen Fällen trat rasche Wrkg. ein (klin., röntgenolog. u. blutchem.). Die Wrkg.-Dauer der einmaligen Dosis ist sehr groß (>80 Tage). (Klin. Wschr. 15. 1043. 18/7. 1936. Berlin, Univ., Kinderklinik.) SCHWAIBOLD.

**Sei-ichi Ueno, Yasuo Ota und Zen-ichi Ueda**, *Untersuchungen über Vitamin E. III.* (II. vgl. C. 1936. I. 1653.) Die Vitamin-E-Fraktion von Reisöl zeigte in Verss. an Ratten Antisterilitätswrkg. (J. Soc. chem. Ind., Japan [Suppl.] 39. 110 B bis 112 B. März 1936. Ōsaka, Univ., Fac. Engineering. [Nach engl. Ausz. ref.]) SCHWAIB.

**Oliver H. Emerson, Gladys A. Emerson und Herbert M. Evans**, *Die Isolierung eines Alkohols, der  $\alpha$ -Tocopherol aus Weizenkeimöl ähnelt, aus Baumwollsamemöl.* Ähnlich wie bei der Darst. von  $\alpha$ -Tocopherol aus Weizenkeimöl (C. 1936. II. 999) wurden jetzt aus Baumwollsamemöl, das ein techn. besseres Ausgangsmaterial darstellt, vier Allophanate isoliert: 1. F. 240°. Der aus ihm erhaltene Alkohol besitzt keine Vitamin-E-Wirksamkeit. — 2. F. 158—160°. Der aus ihm dargestellte Alkohol ist nach F. seines Allophanats, Misch-F. mit dem Allophanat des  $\alpha$ -Tocopherols, der keine Depression zeigt, nach dem Absorptionsspektrum im Ultraviolett sowie nach seiner physiolog. Aktivität ident. mit  $\alpha$ -Tocopherol. — 3. F. 134—135°. Der aus ihm gewonnene Alkohol ist biolog. akt., aber noch nicht genauer untersucht. — 4. F. 80°. Der daraus dargestellte Alkohol ist inakt. (Science, New York [N. S.] 83. 421. 1/5. 1936. California, Univ., Inst. of Exp. Biology.) SCHMIDT-THOMÉ.

**John Palmer Fletcher, Charles Herbert Best und Omond McKillop Solandt**, *Das Vorkommen von Cholin.* Cholinbestst. am Kaninchendarm. Es wird eine neue Cholinbest.-Methode mitgeteilt, die auf der Verdauung der Gewebe beruht. Vor der Best. wird das Cholin acetyliert. In umfangreichen Tabellen wird der Cholingeh. der Rattenorgane, der Organe von Rind, Hund, Schwein, Fisch, sowie der Cholingeh. der für die Herst. künstlicher Kostmischungen benutzten Materialien (Cerealien, Milch, Casein, Butter, Eiereiweiß usw.) mitgeteilt. Tabelle über den Cholingeh. der Vitamin-konzentrate u. der vitaminreichen Nahrungsmittel. (Biochemical J. 29. 2278—84. 1935. Toronto, Univ., Dept. Physiol. Hyg.) BOMSKOV.

**Jeanne Lévy**, *Die Herkunft des Cholins im Sperma.* Vf. untersuchte die Muttersubstanz des Cholins aus den hauptsächlichsten Drüsen: wie Samenblase, Hoden, Nebenhoden u. Prostata. Durch Extraktion erhielt er eine beträchtliche Menge freies Cholin. Die Entstehung des Cholins wächst mit der Zeit; sie wird durch Erwärmen auf 100°, durch A., Aceton u. Eserin verhindert. Dies Phänomen ist ein diastat. Prostata enthält Diastase u. diese Diastase wirkt auf eine Substanz, eben die Muttersubstanz des Cholins ein. Sie ist l. in W. u. A. bei 95°, wenig l. in A. absol. u. Aceton. Sie gibt mit Reinecksalz eine Fällung, besteht weder aus Acetylcholin noch aus Lecithin, ist wahrscheinlich ein Phosphorsäureester des Cholins, den man in der Niere, der Leber, dem Magen u. anderen Organen wiederfindet. (C. R. heb. Séances Acad. Sci. 202. 2186—88. 29/6. 1936.) BAERTICH.

**H. H. Dale, W. Feldberg und M. Vogt**, *Die Abscheidung von Acetylcholin an den Enden der willkürlichen motorischen Nerven.* (Vgl. C. 1934. II. 3975.) Reizung solcher Nerven (in willkürlichen Muskeln in vitro) bewirkt das Auftreten von Acetylcholin in der venösen Fl., desgleichen direkte Reizung eines n. Muskels oder eines solchen ohne autonome Nerven; bei vollständig entnervten Muskeln tritt kein Acetylcholin mehr auf. Bei Erregungshemmung durch Curarin (motor. Nervenfasern) tritt nach Reizung Acetylcholin auf; nach Aufhören der Nervenfunktion wegen Erschöpfung tritt kein Acetylcholin mehr auf. Die Bedeutung von Acetylcholin für die Erregungsübermittlung von Nerv zum willkürlichen Muskel wird besprochen. (J. Physiology 86. 353—80. 4/5. 1936. London, Nat. Inst. Med. Res.) SCHWAIBOLD.

**B. N. Prasad**, *Das Verhalten des Darmmuskels gegenüber Wirkstoffen bei Asphyxie und bei Vergiftung mit Jodessigsäure.* Katzendarmmuskel kann sich nach rhythm. elektr. Stimulierung u. Hemmung unter Asphyxie durch die Wrkg. von Acetylcholin noch zusammenziehen. Adrenalin hat eine starke hemmende Wrkg. auf Tätigkeit des Muskels nach Asphyxie in Ggw. von Glucose. Mit Jodessigsäure vergifteter Muskel reagiert in n. Weise gegenüber Adrenalin u. Acetylcholin; sein Verh. diesen gegenüber wird durch Veränderungen im Gewebstoffwechsel nicht erheblich beeinflusst. (J. Physiology 86. 425—30. 1936. Edinburgh, Univ., Dep. Pharmacol.) SCHWAIBOLD.

**L. Laszt und F. Verzár**, *Über chronische Jodessigsäurevergiftung und ihre Beziehung zur Gee-Herterschen Krankheit.* Folgeerscheinungen nach chron. Monojodessigsäurevergiftung bei Ratten. Verh. der Erythrocyten- u. Hämoglobinmenge u. des anorgan. Blutphosphats. Rinde u. Mark der Nebenniere zeigen Hypertrophie. Der Wachs-

tumsstillstand wird durch Zufuhr von Flavinphosphorsäure (Vitamin B<sub>2</sub>) oder Trockenhefe aufgehoben, auch wenn Jodessigsäure weiter gegeben wird. Anämie, Osteoporose, Hauterscheinungen usw. werden durch diese Maßnahme geheilt. Zufuhr von Flavin ist (Milch) ohne Wrkg. Die experimentelle Schädigung der Ratten durch Jodessigsäure entspricht der GEE-HERTERSchen Krankheit beim Menschen. Die Ursache der Symptome ist in beiden Fällen in Störung der Phosphorylierungsprozesse zu suchen (keine Umwandlung des mit der Nahrung aufgenommenen Flavins in Vitamin B<sub>2</sub>, mangelhafte Bldg. von Ca-Hexosephosphorsäure zur Knochenbildg., mangelhafte Zucker- u. Fettresorption wegen Fehlens der Phosphorsäureester- bzw. Phosphatidbildg. in der Darmwand usw.). Sowohl chron. Jodessigsäurevergiftung als auch die GEE-HERTERSche Krankheit können als sekundäre B<sub>2</sub>-Avitaminose aufgefaßt werden. (Pflügers Arch. ges. Physiol. Menschen, Tiere 237. 483—93. 18/5. 1936. Basel, Physiolog. Inst. d. Univ.)

ABDERHALDEN.

**Vernon A. Wilkerson**, *Die Chemie der menschlichen Epidermis. II. Die mittels Elektrophorese bestimmten isoelektrischen Punkte der Hornschicht, Haare und Nägel.* (I. vgl. C. 1935. II. 709.) Mittels der elektrophoret. Methode nach NORTHROP-KUNITZ wurde für die *Haut* als isoelekt. Punkt  $p_H = 3,70$ , für das *Haar* 3,67 u. für den *Nagel* 3,78 bestimmt. (J. biol. Chemistry 112. 329—35. Washington, Howard Univ., Dep. Biochem., Med. School.)

MAHN.

### E<sub>3</sub>. Pharmakologie. Therapie. Toxikologie. Hygiene.

**Cesare Lombroso und Filippo Cacioppo**, *Hydrämie und Wärmeregulierung. Die durch Verabfolgung von Wasser und von Dinitrophenol verursachte Hyperthermie.* Die perorale Verabreichung großer W.-Mengen, 6—9 ccm je 100 g Tier, führt bei Tauben zu Hypothermie. Die gleiche Wrkg. hat die Verabreichung geeigneter Dosen 2,6-Dinitrophenol, obwohl es einen erhöhten O<sub>2</sub>-Verbrauch verursacht. Die gleichzeitige Verabreichung von W. u. Dinitrophenol bewirkt Hyperthermie. (Arch. Scienze biol. 21. 495—503. 1935. Palermo, R. Univ., Physiol. Lab.)

GEHRKE.

**St. Karády**, *Über experimentelle Tieruntersuchungen zur Frage der Histamin-tachyphylaxie und Histaminresistenz.* 1—2 Wochen lang fortgesetzte Histaminvorbehandlung verringerte beim Tier (Katze) wesentlich die Histaminempfindlichkeit. Im akuten Tiervers. nahm nach aufeinanderfolgenden Histamininjektionen die blutdrucksenkende Wrkg. des Histamins allmählich ab. Bereits innerhalb einiger Min. blieb die Blutdrucksenkung völlig aus, es entwickelte sich eine sogenannte Histamin-tachyphylaxie. (Naunyn-Schmiedebergs Arch. exp. Pathol. Pharmacol. 180. 283—87. 22/1. 1936. Szegedin [Szeged], Kgl.-ungar. Franz-Joseph-Univ., Med. Klin.)

MAHN.

**Hans Thiersch**, *Versuche zur Beeinflussung des Cholesterin- und Cholesterinestergehaltes des Organismus und seiner einzelnen Teile.* Verss. an Kaninchen. Podophyllo-toxinquecksilber erwies sich als wirksames Gegenmittel bei Störungen des Cholesterinstoffwechsels im Sinne abnormer Speicherung bzw. Cholesterinsteindiathesen. Dehydrocholsäure ist sehr geeignet als galletreibendes Mittel, Cholsäure besitzt nicht die gleichen Eigg. Nach den Ergebnissen ist auch Curcuma als gutes Choleretikum anzusehen. Streptokokkenallergie, Streptokokkenfokalinfektion u. Toxineinverleibung haben keine fördernde Wrkg. auf die Entstehung der experimentellen Cholesterinatheromatose. Es wurde eine fördernde Wrkg. des A. bei experimenteller Cholesterinatheromatose festgestellt (Förderung der Cholesterinresorption im Darm?); auch bei experimenteller Vitamin-D-Sklerose wurde eine fördernde Wrkg. des A. beobachtet: vergrößerte Schilddrüse (Aktivierung), vermehrte Ca-Ablagerung in der Aortenmedia (veränderte Resorptionsverhältnisse im Darm). Dijodthyrosin u. Dehydrocholsäure erwiesen sich bei bestehender experimenteller Cholesterinatheromatose nicht als geeignete Therapeutica zur Cholesterinausschwemmung. (Beitr. pathol. Anat. allg. Pathol. 97. 81—141. 15/7. 1936.)

SCHWAIBOLD.

**Fr. Axmacher**, *Beitrag zum Mechanismus und Ablauf chemotherapeutischer Wirkung.* 3 verschiedene Gruppen chemotherapeut. wichtiger Verb. (Mittel gegen Kokkeninfektionen, Malariaheilmittel u. Mittel gegen Trypanosomen- u. Spirochäten-erkrankungen) wurden auf ihre Wrkg. auf Gärung u. Atmung der Einzelzelle (Hefezelle) untersucht. Die Verss. zur Zuckervergärung wurden an intakten Zellen u. zellfreiem Mazerationssaft durchgeführt. *Trypaflavin* u. *Rivanol* waren gegenüber der Gärung lebender Zellen sehr giftig, dagegen weniger tox. bei der Zymasegärung. Im Gegensatz dazu hemmten die Malariaheilmittel stärker die Zymasegärung, dagegen weniger die Gärung lebender Zellen. Die Trypanosomenheilmittel (*Germanin*, *Atoxyl*,

*Brechweinstein*) hemmten die Gärung lebender Zellen nicht. Auf die Zymasegärung wirkten Germanin u. Brechweinstein hemmend ein, während Atoxyl fast unwirksam war. Die Atmung der Hefezellen, die sowohl bei Substratggw. (A.) wie substratfrei durchgeführt wurde, wurde durch die Verbb. qualitativ in ähnlicher Weise wie die Gärung der lebenden Zellen beeinflußt. Die Atmung bei Ggw. von A. wurde stets stärker gehemmt. Die Malariaheilmittel förderten in gewissen Konz. die alkoholfreie Atmung. Auf Grund dieser Verss. wurde ein Wrkg.-Mechanismus der chemotherapeut. Substanzen entwickelt, der lediglich auf unspezif.-physikal. Vorgängen (Permeabilitätsänderung u. Oberflächenverdrängung) beruht. Abschließend wurde ein Schema des gesamten chemotherapeut. Heilablaufes entwickelt. (Naunyn-Schmiedebergs Arch. exp. Pathol. Pharmacol. 180. 142—66. 22/1. 1936. Düsseldorf, Med. Akad., Pharmakolog. Inst.)

MAHN.

**N. von Jancsó und H. von Jancsó**, *Beziehungen zwischen chemotherapeutischer Wirkung, Oxydationskatalyse und Redoxpotential*. Vers. einer neuen Deutung der als *Interferenzphänomen* bezeichneten Hemmungswrkg. auf trypanocide Heilmittel auf der Grundlage thermodynam. reversibler *Redoxsysteme*. Die Interferenzerscheinung richtet sich hauptsächlich gegen 3-wertiges As in Form des *m-Amino-p-oxyphenylarsenoxyds* u. gegen 3-wertiges Sb in Form des *Brechweinsteins* bzw. *Fuadins*. Die Unterss. von 22 chinoiden Farbstoffen verschiedenen Normalpotentials ergab als interferierend wirksam *Toluylenblau*, *Thionin*, *Toluidinblau*, *Azur I*, *Methylenblau*, *Pyocyanin* u. a., deren Normalpotential zwischen + 0,115 u. — 0,06 V lag, mit einem Optimum bei 0,011 Volt. Farbstoffe, deren Potential negativer war als — 0,06 V, wirkten ebensowenig wie stark positive *Indophenolfarbstoffe*. Dagegen wirken *p-Chinin*, *3,4-Dioxyphenylalanin*, *Pyrogallol* stark hemmend u. auch die *Ascorbinsäure* zeigt, besonders gegen Fuadin, eine deutliche Interferenzwrkg. Das Interferenzphänomen durch diese Redoxkörper spielt sich an den Parasiten ab, wahrscheinlich indem sie in der Parasitenzelle in die Oxydationsvorgänge eingreifen. Daher ist die Interferenz auch in vitro nachweisbar. Vff. deuten das Interferenzphänomen als eine Schutzwrkg. gegen die Giftwrkg. von As u. Sb durch Eintritt der Farbstoffe in die Trypanosomen als H-Acceptoren u. Hilfskatalysatoren. (Z. Immunitätsforsch. exp. Therap. 88. 275—323. 26/6. 1936. Szegedin [Szeged], Pharmakol. Inst.)

SCHNITZER.

**W. A. Collier**, *Über Indexwerte bei der Chemotherapie bakterieller Infektionen*. Zur Bewertung von chemotherapeut. Heilmitteln schlägt Vf. 2 Indices vor, deren prakt. Auswertung er bei Verss. mit *Auro-Detoxin Typ 70* an der *Pneumokokkeninfektion* der Maus vorgenommen hat. *Parasitenindex*: Es wird diejenige Infektionsdosis ermittelt, bei der  $\frac{1}{4}$  der Dosis tolerata, 1 Stde. nach der Infektion angewandt, von 7 Tieren mehr als die Hälfte heilt ( $P = K \times$ -fach). Der *Chemikale Index* drückt den Bruchteil der Dosis tolerata aus, der bei Behandlung 1 Stde. nach der Infektion von mindestens 7 mit der 10-fachen Dosis letalis infizierten Mäusen mehr als die Hälfte rettet ( $Ch = 1/y K_1$ ). Für *Auro-Detoxin* ist  $P = K 1000$ -fach,  $Ch = \frac{1}{28} K_1$ . (Z. Immunitätsforsch. exp. Therap. 87. 86—94. 1936. Leiden, Inst. voor prev. Geneeskunde.)

SCHNITZER.

**A. Forbes Brown**, *Vorläufige Eindrücke über die Atebrin-Plasmochinbehandlung der Malaria in Uganda*. Die kombinierte Behandlung mit *Atebrin*, 0,1 g, u. *Plasmochin*, 0,01 g (bei Kindern wird die Dosis je nach dem Alter auf die Hälfte bis  $\frac{1}{3}$  erniedrigt), 5 Tage lang durchgeführt, übertraf bei allen Formen der Malaria die Wrkg. des Chinins u. ist wegen der Kürze der Behandlungszeit wirtschaftlicher als die weniger sichere Chininbehandlung. (J. tropical Med. Hyg. 38. 301—04. 1935. East African med. service.)

SCHNITZER.

**Henry Foy, Athena Kondi und Michael Peristeris**, *Studien über Atebrin*. 4 Gruppen von je 40—50 Personen wurden 5 Tage lang mit *Atebrin*, mit *Chinin*, mit *Chinin + Plasmochin simplex* u. mit  $\text{NaHCO}_3$  (Kontrollgruppe) behandelt. Bei der *Atebringruppe* traten 12%<sub>0</sub> bei der *Chinin + Plasmochingruppe* 20%<sub>0</sub> bei der *Chiningruppe* 31%<sub>0</sub> u. bei der *Kontrollgruppe* 42%<sub>0</sub> Rückfälle auf. (Trans. Roy. Soc. trop. Med. Hyg. 30. 109—14. 30/6. 1936. Salonika, League of Nations Malaria Research Lab.)

ABDERHALDEN.

**Paul Ervenich**, *Ein wirksames Spasmolytikum und Antidolorosum. Paverysat* (BÜRGER), ein Dialysat aus *Papaver somniferum*, besitzt einen so geringen Alkaloidgeh., daß seine Verschreibung nicht unter das Opiumgesetz fällt. Die Wrkg. besteht hauptsächlich in einer Tonusherabsetzung der glatten Muskulatur, infolge dessen ist das Anwendungsgebiet des Paverysat vielseitig, vor allem kommt es in Frage bei schmerz-

haften Zuständen des Magendarms, der Gallenblase u. des Harnsystems. (Dtsch. med. Wschr. 62. 1222—23. 24/7. 1936. Leipzig, St. Elisabeth-Krankenh.) FRANK.

**Herbert Krupp**, *Über ein neues synthetisches Arzneimittel in der Behandlung des Ulcus ventriculi et duodeni*. Das Spasmolytikum *Octinum* (KNOLL), Methyl-Octenylamin, zeigte eine rasch einsetzende schmerzstillende Wrkg. bei Ulcus u. Spasmen des Magendarmtrakts. (Dtsch. med. Wschr. 62. 1219—20. 24/7. 1936. Bad Homburg v. d. H., Parksanatorium.) FRANK.

**Heinz Ogniwek-Siepert**, *Erfahrungen mit Perparin*. *Perparin* (Herst. CHEM.-PHARMAZEUT. A.-G., Bad Homburg), ein synthet. hergestelltes Benzylisochinolin-deriv., bewährte sich bei Bekämpfung spast. Zustände des Magendarmtrakts, der Gallenwege u. der harnableitenden Wege. (Dtsch. med. Wschr. 62. 1220—21. 24/7. 1936. Berlin-Charlottenburg, St. Hildegard-Krankenh.) FRANK.

**Heinrich v. Heuss**, *Über die Pharmakologie und Toxikologie der Schlafmittel, insbesondere der Abkömmlinge der Barbitursäure*. (Vgl. C. 1936. II. 1018.) II. Teil des Übersichtsreferats. (Med. Welt 10. 1002—05. Magdeburg.) FRANK.

**Walther Oesterreicher**, *Über die Anwendung eines rektal wirksamen Schlafmittels (Rectidon) bei chronischen Nervenkrankheiten*. *Rectidon* (Herst. I. D. RIEDEL - E. DE HAEN A.-G., Berlin), das nächsthöhere Homologon des *Pernocton*, erwies sich als ein rektal anwendbares, zuverlässig Schlaf herbeiführendes u. schmerzstillendes Mittel. (Wien. med. Wschr. 86. 837—38. 25/7. 1936. Lainz, Versorgungsheim.) FRANK.

**H. Hundt**, *Fineural in der Nervenpraxis*. Das Kombinationspräparat *Fineural* enthält Bromisovalerianharnstoff, Pyrazolon. dimethylaminophenyldimethyllic., Codein. phosph. u. Extrakt. belladonnae. Das Präparat erwies sich als gutes Mittel bei Neuralgien u. andern nervösen Erscheinungen. (Dtsch. med. Wschr. 62. 1176. 17/7. 1936. Bonn, Klinik Dr. HERTZ.) FRANK.

**H. Necheles, R. Frank, W. Kaye und E. Rosenman**, *Wirkung von Acetylcholin auf den Blutfluß durch den Magen und die Beine der Ratte*. (Amer. J. Physiol. 114. 695—99. 1936. Chicago, Dep. of Gastro-Intestinal Physiol., MICHAEL REESE Hosp., u. Dep. of Physiol. of the Univ. of Chicago.) SCHMIDT-THOMÉ.

**Raymond-Hamet**, *Änderungen der physiologischen Wirkung des 3,4-Dioxyphenyl- $\beta$ -aminobutanols bei Ersatz der Aminogruppe dieser Verbindung durch eine Methylamino-gruppe*. 3,4-Dioxyphenyl- $\beta$ -aminobutanol (I) u. 3,4-Dioxyphenyl- $\beta$ -methylaminobutanol (II) wirken blutdrucksenkend u. gefäßerweiternd nur in geringen Gaben. Größere Gaben beider haben entgegengesetzte Wrkg. Diese Umkehrung der Wrkg. tritt für II erst bei sehr starken Gaben, bei I schon bei viel schwächeren ein. Ähnliche Beziehungen bestehen zwischen den niederen Homologen von I u. II (-propanol u. -äthanol), doch sind die Unterschiede zwischen Amino- u. Methylaminoverb. um so geringer, je kleiner die Anzahl der C-Atome in der Seitenkette. (C. R. hebdom. Séances Acad. Sci. 202. 690—92. 24/2. 1936.) DEGNER.

**Fr. Šamberger**, *Leukichthol*. *Leukichthol*, ein helles Ichthyolpräparat, unterscheidet sich in Verss. an überlebenden Organen von Meerschweinchen u. Kaninchen im biolog.-pharmakolog. Sinne nicht vom schwarzen Ichthyol. Ein aus der Trockensubstanz von *Leukichthol* u. *Natr. perborat*, hergestelltes *Ichthoxylsalbe* unterscheidet sich klin. nicht von dem aus *Ichthyol* hergestellten. Helle *Ichthoxylsalbe* wurde mit gutem Erfolge bei Verbrennungen angewandt. (Dermatol. Wschr. 101. 967—69. 1935. Prag.) FRANK.

**Karl Preis**, *Über Medobis (eine hochkonzentrierte ölige Bismullösung)*. *Medobis* (Herst. CHINOIN A.-G., Ujpest) ist heptadiencarbonsaures Bi in einer ölarartigen Lsg. Die n. Dosis,  $\frac{1}{2}$  ccm, enthält 0,045 g Bi. Das Mittel hat sich in allen Stadien der Syphilis vorzüglich bewährt. (Wien. med. Wschr. 86. 838. 25/7. 1936. Csepel [Ungarn], Dermatolog. Heilstätte.) FRANK.

**M. Bergmann jr.**, *Zur Behandlung von Bienen-, Wespen- und anderen Insektenstichen mit Panthesinbalsam*. *Panthesinbalsam* (SANDOZ) enthält 5% *Panthesinbase* in besonderer Salbengrundlage. *Panthesin* ist N-Diäthylleucinolester der p-Aminobenzoesäure. Der Balsam eignete sich sehr gut zur Behandlung von Wespen- u. Bienenstichen. (Münch. med. Wschr. 83. 1172. 17/7. 1936. Clere [Rhld.]) FRANK.

**Eugen Wehren**, *Zur Behandlung des Erysipels mit Prontosil*. *Prontosil* (I. G. FARBEN), ein 4-Sulfonamid-2,4-diaminoazobenzol, wurde vom Vf. in 13 Fällen von Erysipel mit bestem Erfolge verwendet. Die perorale Anwendungsart ist der intravenösen an Wrkg. mindestens gleich, wenn nicht überlegen. (Schweiz. med. Wschr. 66. 665—67. 11/7. 1936. Thun, Bezirksspital.) FRANK.

**A. J. Carlson**, *Pharmakologie kleiner Mengen Blei und Arsenik*. (Amer. J. publ. Health Nation's Health 26. 377—78. April 1936. Chicago, Univ. of Illinois.) Gd.

**E. Gillert**, *Arsenwasserstoffvergiftung*. Beim Entwickeln von  $AsH_3$  unter dem Abzuge atmete ein Chemiker wiederholt die As-haltigen Dämpfe ein. Nach mehreren Stdn. Erbrechen, starker Durst, gelbe Gesichtsfarbe. Ausgang in Heilung. (Sammlg. v. Vergiftungsfällen 7. Abt. A. 89—92. Juli 1936.) FRANK.

**C. A. Cleland**, *Arsenvergiftungsdermatitiden*. Vf. berichtet über 6 Fälle, bei denen nach Verabfolgung von As in Form von *Salvarsan* Hautveränderungen auftraten. Zur Behandlung wird intravenös  $Na_2S_2O_3$ , welches As als Sulfid fällt, empfohlen. (Sammlg. v. Vergiftungsfällen 7. Abt. A. 65—68. Juni 1936.) FRANK.

**H. Kolodziej**, *Über 5 Fälle schwerster krimineller Thalliumvergiftung*. Bericht über 5 Vergiftungsfälle durch  $Tl_2SO_4$ , von denen 4 tödlich endeten. (Sammlg. v. Vergiftungsfällen 7. Abt. A. 93—94. Juli 1936.) FRANK.

**I. I. Pototzki**, *Imprägnierung der Haut durch Zink*. 32-jähriger Patient erhielt auf eine durch einen Faustschlag auf das Auge mit Verletzung des Knochens entstandene Wunde, die viele Stdn. blutete, einen Verband mit *Zinksalbe*. Der Verband blieb 25 Tage ohne Wechsel liegen. Nach seiner Entfernung waren an der Stelle des Faustschlages Flecke zurückgeblieben, die allen Mitteln trotzten. Durch chem. Unters. der entnommenen Gewebestückchen konnte Zn nachgewiesen werden. Durch die lange Berührung der Zinksalbe mit der ödematösen Haut des Gesichts war das Zn diffus längs den Lymphspalten in das Korneum eingedrungen, wo es sich als kleinste Körnchen abgelagerte. (Dermatol. Wschr. 101. 947—48. 1935. Taschkent, Mittelasiat. Medizin. Inst.) FRANK.

**A. V. Neale**, *Aspirinvergiftungen*. Bericht über 6 tödlich verlaufene Vergiftungen mit *Aspirin*. Die eingenommenen Mengen schwankten zwischen 20 u. 60 g. (Sammlg. v. Vergiftungsfällen 7. Abt. A. 75—76. Juli 1936.) FRANK.

**Gerhard Orzechowski**, *Selbstmord mit Aspirin*. Bericht über einen Vergiftungsfall eines 31-jährigen Mannes mit *Aspirin*, das er in großer, aber nicht genau bestimmbarer Menge zu sich genommen hatte. (Sammlg. v. Vergiftungsfällen 7. Abt. A. 71—74. Juli 1936. Kiel, Univ., Pharmakolog. Inst.) FRANK.

**Reidar Sundsbak**, *Akute „Impletol“-Vergiftung*. 51-jähriger Patient, Morphinist, injizierte sich innerhalb 7 Stdn. neben der gewohnten Morphiummenge 40 Ampullen *Impletol* (BAYER), ein komplexes Novocain-Coffein enthaltendes Präparat. Daneben nahm er noch 20 *Algocratine-Kachets* (Citrat von Phenylamidoxanthin). Trotz der abnorm hohen Dosen von Impletol Ausgang in Heilung. (Münch. med. Wschr. 83. 1164—65. 17/7. 1936. Schanghai.) FRANK.

**Frida Schmitt**, *Über zwei Phanodormvergiftungen*. Klin. Bericht über zwei Selbstmordverss. mit *Phanodorm*, wovon die 1. Patientin zunächst 20 u. am nächsten Tage nochmals 10 Tabletten, die 2. insgesamt 6 Tabletten eingenommen hatte. In beiden Fällen Ausgang in Heilung. (Sammlg. v. Vergiftungsfällen 7. Abt. A. 69—70. Juni 1936. Göttingen, Univ., Medizin. Klinik.) FRANK.

**E. Junghans**, *Ein Fall von Sekalevergiftung*. Schwere Krankheitserscheinungen bei einer 29-jährigen Frau nach Einnahme von 18 g Extract. secalis cornuti fluid. innerhalb von 6 Tagen. Ausgang in Heilung. (Sammlg. v. Vergiftungsfällen 7. Abt. A. 83. Juli 1936. Halle a. S., Univ.-Frauenklinik.) FRANK.

**E. Beccari**, *Massenvergiftung durch Theobrominderivate*. Schwere Vergiftungserscheinungen bei 5 Personen nach Genuß einer Torte, bei deren Herst. an Stelle von Backpulver versehentlich *Theobromin* verwendet worden war. (Sammlg. v. Vergiftungsfällen 7. Abt. A. 77—80. Juli 1936. Bologna, Univ., Pharmakolog. Inst.) FRANK.

**A. Schrafl**, *Yperitschutz—Prophylaktische Yperitbehandlung*. Gegen die Wrkgg. des *Gelbkreuzkampfstoffes*, *Yperit*, eignet sich prophylakt. Abwaschen mit einer 10%ig. Chlorkalkaufschwemmung u. gehöriges Nachspülen mit W. oder Auftragen einer 5%ig. *Chlorinavaseline* u. Verbinden, die Wrkg. ist ungefähr die gleiche. Die prophylakt. Behandlung ist in den ersten 10 Min. nach dem Auftreffen des Kampfstoffes am wirksamsten, aber auch noch nach 14 Min. kann diese die Folgeerscheinungen der Kampfgasverletzungen verringern. (Schweiz. med. Wschr. 66. 591—93. 20/6. 1936. Zürich.) Fk.

**K. Brednow** und **G. v. Knorre**, *Trichloräthylenvergiftung durch Trinken von Fleckenreinigungsmittel*. Schwere Krankheitserscheinungen bei einem 7-jährigen Knaben nach versehentlichem Trinken von einem als *Comedol* bezeichneten Reinigungsmittel, das als *Trichloräthylen* erkannt wurde. Ausgang in Heilung. (Sammlg. v. Vergiftungsfällen 7. Abt. A. 85—86. Juli 1936. Berlin, Lazarus-Krankenhaus.) FRANK.

**Wolfgang Wirth und Otto Klimmer**, *Zur Toxikologie der organischen Lösungsmittel. 1,4-Dioxan (Diäthylendioxyd)*. 1,4-Dioxan ist bei Einatmung ein Stoff von mäÙiger örtlicher Reizwrkg. (Entzündungen der Atemwege u. der Lungen, keine Wrkg. auf die menschliche Haut) u. ausgeprägter resorptiver Wrkg. Durch höhere Konz. u. bei langer Einw. kam es zu Lähmungserscheinungen, die meistens zum Tode führten. Dioxan ist bei der Einatmung etwa gleich giftig wie CH<sub>3</sub>OH, besitzt aber nur den 5.—10. Teil der Giftwrkg. von Äthylendioxyd. Die Verwendung von Dioxan zu kosmet. u. medicin. Präparaten wird für unzweckmäßig gehalten, ebenso als Lösungsm. für Lacke im Spritzverf. (Arch. Gewerbepathol. Gewerbehyg. 7. 192—206. 7/7. 1936. Würzburg, Univ., Pharmakolog. Inst.) FRANK.

**Walter Meyer**, *Über den Vorwurf der Gesundheitsschädigung durch Kunstharze*. Zusammenfassende Darst. einer Reihe von einschlägigen Veröffentlichungen. Vf. kommt zu dem Ergebnis, daß beim Gebrauch von Kunstharzen unter gewissen Umständen mit Gesundheitsschädigungen zu rechnen ist. (Farbe u. Lack 1936. 279 bis 280. 295. 305—06. Juli.) W. WOLFF.

**Friedrich W. Freise**, *Vergiftungen durch Brasilianische Werkhölzer*. I. A. Vergiftungserscheinungen bei einem 33-jährigen Manne, der seit etwa 6 Jahren *Cocoboloholz* (Stammpflanze *Caesalpinia apuleia molaris* BENTH) verarbeitete. Vergiftungserscheinungen: Kopfschmerz, Sehstörungen, Brechreiz, Hautekzeme, Entzündungen des Armes u. Durchfälle. Bei der chem. Unters. des Holzes wurden ermittelt: 1. 0,23 bis 0,46% eines Alkaloids, das sich als mit *Cytisin* ident. erwies. 2. 0,029—0,065% eines citronengelben, äth. Öles, das unter anderem *Phellandren* enthält u. schwach hämolyt. wirkt. 3. Ein Gemisch von 2 roten Farbstoffen, die beide in 90%ig. A. 1. sind, aber durch Petroläther getrennt werden können. 4. Rund 1% eines *Saponins*. Dieser Bestandteil, wegen dessen das Holz als Fischgift benutzt wird, kann nicht in üblicher Weise aus der Abkochung des Holzes erhalten werden, sondern nur aus dem Fluidextrakt: dieser gibt selbst in Spuren in einer Aufschwemmung von Menschenblutkörperchen in physiolog. NaCl-Lsg. unverzüglich komplette Hämolyse. 5. Zwischen rund 12—18% Gerbstoff, welcher durch Erhitzen mit KOH *Phloroglucin* u. *Protocatechusäure* gibt. Die übrigen Inhaltstoffe: Öle, ein Glykosid u. ein Bitterstoff sind pharmakolog. indifferent, für die Giftwrkg. des Holzes sind in 1. Linie das Alkaloid, einer der Farbstoffe u. das Saponin verantwortlich zu machen. Für die Hervorrufung der Entzündungserscheinungen auf der Haut sind Bruchteile eines mg des Holzfarbstoffes auf 1 cm Haut ausreichend, solange der Holzstaub von nicht entfettetem Holz herrührt, entfetteter Staub ist erst in der 3—4-fachen Menge ebenso wirksam. Die Wurzeln des Cocoboloholzbaumes enthalten bis zu 1,15% des Alkaloids *Cytisin*, sie werden von den Eingeborenen zu Jagdpestgift verarbeitet. — B. Von den *Grünherzholzarten* (mittel- u. südamerikan. Edelholz aus den Familien der *Bignoniaceen*, *Caesalpinia* u. *Lauraceen*) sind für den Holzarbeiter nur *Bignoniaceenarten* der Gattung *Tecoma*, deren einheim. Benennung „*Ipé*“ ist, giftig. Haupterscheinungen der Vergiftung sind Ekzeme, Sehstörungen, Kopfschmerz, Reizungen der Luftwege, Atemstörungen u. andere krankhafte Erscheinungen der Luftwege. Als wichtigste Bestandteile des Grünherzholzes wurden ermittelt: 1. ein dickfl., rötlichgelbes äth. Öl; 2. 3,3—4,5% Harz, ähnlich dem Kopal; 3. 1,8—2,3% eines graugrünen, harten, entfernt nach Cumarin riechenden Waxes; 4. Bitterstoffe, Gerbstoffe u. oft ein gelbbraunes Pulver, das als chem. reines *Chrysarobin* erkannt wurde; 5. 3—4% Saponine, neutralen u. sauren Charakters. Für die Einleitung der Hautreizungserscheinungen ist stets das Wachs verantwortlich zu machen, ferner ein sich in geringer Menge in dem Holze vorfindendes, stark bitter schmeckendes Glykosid, welches bei der Emulsinhydrolyse Dextrose u. ein farbloses, nach HCN riechendes, flüchtiges Öl bildet u. die Wrkg. eines starken Nervengiftes aufweist. Heilmittel gegen die Gesundheitsschädigungen durch Grünherzholz sind bisher unbekannt, ein Vorbeugungsmittel ist ein Pastenaufstrich, *Urucum* = *Icicapaste*, bestehend aus dem Farbstoff der *Bixa Orellana* (*Urucum*) mit dem Weichharz von *Icica icicariba*. Vf. hat von der Verabreichung des Blattinfuses von *Tecoma ipé* keinerlei Erfolge gesehen. (Sammlg. v. Vergiftungsfällen 7. Abt. C. 1—8. Jan. 1936. Anchieta, Brasilien, Distr. Federal.) FRANK.

**August Meyer**, *Komplexe Vergiftung bei einem Gasfabrikarbeiter*. Gutachten, wonach die Krankheitssymptome bei einem 21 Jahre lang in einem Gaswerk als SchweiÙer tätig gewesenem Manne nicht auf neurot. Beschwerden, sondern auf *Naphthalin-* u. *Bzl.-Vergiftungen* zurückzuführen sind. Nebenbei dürfte noch eine *chron.*

*Pb-Vergiftung* die Magen-Darmbeschwerden verursachen. (Sammlg. v. Vergiftungsfällen 7. Abt. B. 31. Juli 1936. Basel.) FRANK.

**E. Vogel**, *Über den Kohlenoxydgehalt der Raumluft in Laboratorien*. Der CO-Geh. in Laboratoriumsräumen erreichte nach 1—2-std. Betriebsdauer der Gasbrenner selbst dann nicht gesundheitsschädliche Werte, wenn die Lüftungsanlage ausgeschaltet war. Für die Unterss. bewährte sich das  $J_2O_5$ -Verf. Es wird im Original ausführlich beschrieben (vgl. auch SCHLÖPFER u. Hofmann, C. 1929. I. 3013). (Pharmaz. Ztg. 81. 528—29. 20/5. 1936. Erlangen, Univ.) DEGNER.

**Ferdinand Flury**, *Die Wirkung der aus Schlagwetteradern ausströmenden Gase*. Es wird die durch Sauerstoffmangel u. Ggw. von Kohlengas veränderte Beschaffenheit der Grubenluft besprochen u. das Auftreten des Augenzitterns als eine durch chron. Schädigung durch Narcotica der Methanreihe hervorgerufene Art von Beschäftigungsneurose gedeutet. (Arch. Gewerbepathol. Gewerbehyg. 6. 257—69. Dez. 1935. Würzburg, Pharmakolog. Inst.) MANZ.

**Ferdinand Flury**, *Die Todesursache bei der Nebelkatastrophe im Maastal*. Es steht heute außer jedem Zweifel, daß nur eine schwere Verunreinigung der Luft durch industrielle Gase, Dämpfe oder Schwebstoffe, die sich durch seltenes Zusammentreffen von verschiedenartigen, auch klimat. Umständen zeitweise in abnorm hohen Konz. angereichert hatten, die Ursache der *Nebelkatastrophe im belgischen Maastal 1930* war. Wenn auch die Verbrennungsprodd. des S aus der Kohle eine bedeutende Rolle gespielt haben, so finden die zahlreichen Todesfälle doch keine befriedigende Erklärung, wenn lediglich eine Einatmung von  $SO_2$ ,  $SO_3$  bzw. von mit  $H_2SO_4$  beladenen Schwebstoffen angenommen wird. Höchstwahrscheinlich haben außerdem noch weitere auch resorptiv tox. wirkende Giftstoffe mitgewirkt, wobei in erster Linie an Vergiftungen durch Einatmung von F-Verbb. zu denken ist. (Arch. Gewerbepathol. Gewerbehyg. 7. 117—25. 7/7. 1936.) FRANK.

## F. Pharmazie. Desinfektion.

**Axel Jermstad und Ottar Østby**, *Vergleichende Untersuchungen über Zubereitung von Dekokten von 1. Cortex chinæ und 2. Folium Uvae Ursi*. Die Siedemethode u. die Verf. der norweg. u. schweizer. Arzneibücher geben gleichwertige Dekokte, nur Decoctum chinæ nach dem schweizer. Verf. ist alkaloidreicher. Die von RAPP vorgeschlagene Methode ergibt Dekokte mit niedrigerem Geh. Anwendung von grobem Pulver statt geschnittenem Material von Folium Uvae Ursi ergibt erhöhten Geh. der Dekokte an Arbutin u. Hydrochinon. (Dansk Tidsskr. Farmac. 10. 161—74. Juli 1936. Oslo, Univ., Pharmazent. Inst., Abt. f. galen. Pharmazie.) E. MAYER.

**Hugo Kühn**, *Die Gelatine, ihre Wirkung in Emulsion und Gallerte*. Übersicht über Herst. u. Anwendung u. die wissenschaftlichen Grundlagen dieser. Soll Gelatine einen festen Stoff suspendiert oder einen fl. emulgiert halten, so muß sie gel. zuletzt der Anreibung des festen Stoffes oder der Emulsion zugesetzt werden, sonst wird das Prod. körnig oder grießig. (Pharmaz. Ztg. 81. 694—95. 4/7. 1936. Berlin.) DEGNER.

**I. A. Koschenkow**, *Die Auswahl von Ligaturen bei der ersten Behandlung von Wunden unter Berücksichtigung der Carrel-Dakinschen Lösung*. Seidenfäden erleiden nach 24std. Einw. der DAKINSchen Fl. in vitro beträchtliche Veränderungen u. lösen sich nach 24 Stdn. auf. Catgut erleidet eine 50%ige Erniedrigung der Festigkeit erst nach 7 Tagen. Bei Gefäßnähten empfiehlt sich bei Verwendung der CARREL-DAKINSchen Methode mit Formalin behandeltes Catgut. (Trav. Acad. militaire Méd. Armée Rouge URSS. [russ.: Trudy wojenno-medizinskoj Akademii R. K. K. A.] 1. 187—88.) KLEVER.

**A. Fandre**, *Catgut und Tetanus*. Über postoperative Tetani, die zum Teil auf das verwendete Nähmaterial zurückgeführt werden u. über Bakteriologie des Rohmaterials der Catgutherst. Zur sicheren Entkeimung von Catgut, auch nach absichtlicher Infektion mit Tetanus, bewährten sich folgende Verf.: 1. Einw. von 90%ig. A., rein oder mit Zusatz eines Cl-Deriv. des Thymols, an 5 Tagen hintereinander je 6 Stdn. bei 60°; 2. 4-std. Behandlung nach C. 1918. II. 468; 3. 4 Stdn. in Lsg. von  $KJ + KJO_3$  stehen lassen, ansäuern, nach 48 Stdn. J mit  $Na_2S_2O_3$ , Säure mit  $Na_2CO_3$  auswaschen. (Bull. Sci. pharmacol. 43. (38). 65—85. Febr. 1936.) DEGNER.

**H. T. Liem**, *Die Wasserstoffionenkonzentration einiger Alkaloidsalze*. Folgende Werte wurden ermittelt (colorimetr. mit Indicatoren nach CLARK u. LUBS): Yohimbin·HCl 5,8, 5,4, 5,2, 4; Arecolin·HCl 3,7, 4,8, 5,1; Strychnin·HNO<sub>3</sub> 5,3, 5,4; Chinin·HCl

6,1, 6,2, 6,2, 6,4; Chininsulfat 6-mal 6,0; Atropinsulfat 5,6, 6,6, 3,8; Cocain·HNO<sub>3</sub> 5, 6,6, 6,6. (Pharmac. Tijdschr. Nederl.-Indië 13. 162—65. 1/6. 1936.) DEGNER.

**J. Gutschmidt**, *Weiteres über Knoblauchpräparate*. (Vgl. HOTZEL, C. 1936. II. 504.) Das äth. Knoblauchöl hat dann am meisten Aussicht auf vollständige Resorption vom Darm aus, wenn es an Apochol- oder Desoxycholsäure gebunden ist. Es hemmt Proteusbacillen, verzögert Fäulnis, tötet Paramaecium caudatum u. eine Enchytreant. Der Wert von Knoblauchzubereitungen, die die Atemluft des Einnehmenden nicht beeinflussen, wird bezweifelt. (Pharmac. Ztg. 81. 547. 27/5. 1936. Berlin.) DEGNER.

**R. Kleinknecht**, *Über ein neues und besonders wertvolles Untersuchungsgerät für das Laboratorium der Apotheke*. Das Eintauchrefraktometer wird für die Unters.-Praxis des Apothekers, die Aufnahme von n-Werten ins D. A.-B. VII empfohlen. Beschreibung des App. u. seiner Anwendungsmöglichkeiten. (Süddtsch. Apotheker-Ztg. 76. 485—87. 17/6. 1936. Metzgingen.) DEGNER.

**Hering**, *Die Identitätsreaktionen des D. A. B. VI, ihre schnelle und sparsame Ausführung im Apothekenlaboratorium*. Kurze Hinweise zur Vereinfachung der Unters.-Verf. des D. A.-B. VI, besonders der F.- u. Kp.-Best. Diese sind in den meisten Fällen als Vorprüfungen ausreichend; nur in Zweifelsfällen braucht ihnen eine eingehende Unters. nach amtlicher Vorschrift zu folgen. (Süddtsch. Apotheker-Ztg. 76. 538. 20/6. 1936. Driesen.) DEGNER.

**Wolfgang Brandrup**, *Über einige Kapitel des homöopathischen Arzneibuches*. III.—XI. (II. vgl. C. 1936. I. 4758.) Hinweise auf Unstimmigkeiten, Verbesserungsvorschläge zum Amtlichen Homöopath. A.-B. (Pharmac. Ztg. 81. 548 bis 549. 27/5. 1936. Cottbus, Kronenapotheke.) DEGNER.

**A. Guillaume und G. Duval**, *Vergleichende Nachprüfung der Verfahren zur Bestimmung des Benzaldehyds in destilliertem Kirschchlorbeerwasser*. Das Verf. von DENNER (C. 1887. 1411), das Verf. von TIFFENEAU (C. 1914. I. 1368) u. die Verf. von MORVILLEZ u. DESFOSSEZ (C. 1927. II. 2217) wurden nachgeprüft. Für das Verf. von TIFFENEAU wird vorgeschlagen, das Melubrin (aminoantipyrinmethansulfonsaures Na) durch Aminoantipyrin, ein Zwischenprod. der Pyramidonherst., zu ersetzen (leichtere Beschaffung des Reagens in Frankreich u. leichtere Filtrierbarkeit des Nd.). Das so abgeänderte Verf. u. die anderen genannten erwiesen sich als sehr gut u. gleichwertig brauchbar. (Bull. Sci. pharmacol. 43. (38.) 105—14. Febr. 1936. Strasbourg, Fac. Pharmac.) DEGNER.

**R. P. Jacquemain und H. Mistroff**, *Über die Bestimmung des Dinatriummethylarsinates (Arrhénal)*. Die argentimetr. Best. nach dem Französ. Codex gibt richtige Werte nur bei Verwendung von neutraler 0,1-n. AgNO<sub>3</sub>-Lsg. Enthält diese freie HNO<sub>3</sub> (zur Erhöhung der Haltbarkeit empfohlen), so werden nur Bruchteile der Einwaage wiedergefunden u. zwar bei 0,5 ccm HNO<sub>3</sub> in 1 l 0,1-n. AgNO<sub>3</sub>-Lsg. (pH = 2,8) 72,15%, bei 1 ccm (pH = 2,3) 49,78% u. bei 2 ccm (pH = 2), 19,10%. Ursache: Zersetzung des Ag-Methylarsinat-Nd. (Bull. Sci. pharmacol. 43. (38.) 115—17. Febr. 1936. Besançon, Ecole Méd. Pharmac.) DEGNER.

**P. Pulewka**, *Über die Wertbestimmung von Heilmitteln, welche atropinartige Stoffe enthalten*. (Zugleich 2. Mitt. über das Auge der weißen Maus als pharmakologisches Testobjekt.) (I. vgl. C. 1933. II. 3167.) Eine größere Anzahl von Heilmitteln des Handels, die Atropin oder atropinähnliche Stoffe enthalten, wurden an der weißen Maus (Auge) ausgewertet. Bei genauer Einhaltung der Arbeitsvorschrift lag der mittlere Fehler zwischen  $\pm 5$  u. 8%. Durch Vermehrung der Verss. kann die Genauigkeit weiter erhöht werden. Bei diesen Heilmitteln ist, um dosieren zu können, in erster Linie die Best. des pharmakolog. Wrkg.-Wertes, bezogen auf einen festen Standard (Atropin oder l-Hyoscyamin), erforderlich. (Naunyn-Schmiedebergs Arch. exp. Pathol. Pharmacol. 180. 119—34. 22/1. 1936. Angora [Ankara], Türkei, Zentral-Hygiene Inst.) MAHN.

**F. Gstirner**, *Bereitung und Prüfung von Mutterkornfluidextrakt*. Krit. Besprechung einiger Verf. (Süddtsch. Apotheker-Ztg. 76. 481—84. 17/6. 1936.) DEGNER.

**Eric T. Hesse**, Chicago, Ill., V. St. A., *Schwefelhaltige Eiweißverbindung*. Ein nach A. P. 1 996 334 erhaltenes Sulfonierungsprod. der Thiophenreihe wird mit Eiweiß, z. B. Ei- oder Blutalbumin, Milchalbumin, Casein u. dgl. in wss. Lsg. umgesetzt. Die so erhaltenen Prodd. sind geruch- u. geschmacklos u. als Heilmittel verwendbar. (A. P. 2 040 809 vom 21/11. 1933, ausg. 12/5. 1936.) ALTPETER.

**Chinoin Gyógyszer és Vegyészeti Termékek Gyára R. T. (Dr. Kereszty und Dr. Wolf), Ujpest, Ungarn, Diuretisch-wirkende Heilmittel.** 487 g Hg-Verb. des  $\alpha$ -Allyl-amids der Camphersäure (nebenst. Zus.) werden in einer Lsg. von 17,2 g Na in 780 g absol. A. gel. Die Lsg. wird filtriert, in 5 l Ä. filtriert. Der Nd. (480 g) wird getrocknet u. liefert mit der 15-fachen Menge W. eine Lsg. vom pH = etwa 8. — Ebenso kann man eine Verb. verwenden, die in der Seitenkette statt OCH<sub>3</sub> eine OC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>-Gruppe trägt. (E. P. 447 877 vom 12/11. 1935, ausg. 25/6. 1936. Ung. Prior. 12/3. 1935.)

**Pharmaceutische Werke „Norgine“ Akt.-Ges., Prag, Tschechoslowak. Republ., und Karl Jungmann, Aussig, Pulverförmige Mittel zur Blutstillung** aus losen, trockenen, quellbaren Pulvern, dad. gek., daß man — 1. Quellstoffe, wie unl. Gummiarten, Tragantarten, Johannisbrotkerne, zerkleinert, die Anteile, die größer sind als einem Sieb Nr. 12 (144 Maschen/qcm, lichte Maschenweite 0,49 mm) entspricht, vorzugsweise die größer sind als einem Sieb Nr. 30 (900 Maschen/qcm, lichte Maschenweite 0,200 mm) entspricht, ausscheidet, die staubförmigen Anteile, die kleiner sind als einem Sieb Nr. 80 (6400 Maschen/qcm, lichte Maschenweite 0,075 mm), zweckmäßig die kleiner sind als einem Sieb Nr. 60 (3600 Maschen/qcm, lichte Maschenweite 0,102 mm) entspricht, entfernt u. hierauf die Pulver in den sterilen Zustand überführt; — 2. die quellbaren Pulver vorsichtig bis zur prakt. vollkommenen Austreibung des W. erhitzt u. hernach in geschlossenen Gefäßen, beispielsweise bei Temp. von 120—130° sterilisiert werden. — Die Sterilisierung kann auch durch Behandlung mit antisept. wirkenden Stoffen, wie Trypaflavin, Bi-Salze, Jodoform, Lsg. von J in Chlf., bewirkt werden. Hierzu vgl. auch F. P. 782735; C. 1936. I. 382. (D. R. P. 631 875 Kl. 30h vom 26/3. 1931, ausg. 30/6. 1936. A. P. 2 039 082 vom 17/12. 1934, ausg. 28/4. 1936. D. Prior. 25/3. 1931.)

**Hidezo Kimura, Japan, Mittel gegen Gonorrhöe.** Man extrahiert Pyrethrum mit Pae. (Kp. 20—60°), kühlt den Extrakt unter — 20°, filtriert, erwärmt das Filtrat nochmals auf 20° u. filtriert wiederum bei — 20°. Nach mehrmaliger Wiederholung engt man die Lsg. ein u. erhält so ein „Oleoresin“ mit 35—38% Pyrethrin. — Man löst 0,03 Teile hiervon sowie 0,02 Teile eines Destillates von Perilla nankinensis, Kp. bis 200°, 80—85% Geh. Perillaaldehyd, in 99,95 Paraffinöl. (E. P. 447 949 vom 23/5. 1935, ausg. 25/6. 1936. Japan. Priorr. 25/10. u. 6/11. 1934.)

**Toledo Hospital, übert. von: Bernhard Steinberg, Toledo, Oh., V. St. A., Mittel zur Injektion gegen Peritonitis**, bestehend aus abgetötenen Colonicellen in wss. Tragant. Man läßt eine Kultur auf Agar etwa 24 Stdn. bei 37° sich entwickeln, wäscht die entwickelten Bakterien mit physiol. NaCl-Lsg., erwärmt sie dann 10 Min. auf 80°, schleudert ab, deckt mehrmals mit NaCl-Lsg. ab u. bringt dann in 1%ig. Traganths. (A. P. 2 039 940 vom 25/4. 1934, ausg. 5/5. 1936.)

**Christopher Rupert Fenwicke, Europambela, N. S. Wales, Tierheilmittel**, bestehend aus je 1 quart Ricinus- u. Terpentinöl sowie Kerosen u. geklärter Butter sowie 6 Unzen Borsäure, z. B. gegen Wunden, ferner zum Vertreiben von Fliegen. (Aust. P. 22 579/1935 vom 10/5. 1935, ausg. 4/6. 1936.)

**Harold Richard Clutterbuck, Victoria, Australien, Mittel gegen Mammitis bei Kühen**, aus 2 (Teilen) Leinöl, 2 Terpentin, 1 Weinessig, 1 NH<sub>3</sub>. (Aust. P. 21 913/1935 vom 22/3. 1935, ausg. 21/5. 1936.)

## G. Analyse. Laboratorium.

**Henri Dackweiler, Ausdrucksform analytischer Ergebnisse.** Vf. wendet sich gegen die Angabe mehrstelliger, auf Hundertstel oder Tausendstel % genauer Analysenwerte, deren letzte Stellen meist ungenau sind, oder überhaupt nur rechner. ermittelt wurden. Vf. schlägt für nicht absol. genaue Analysenwerte folgende neue Bezeichnungsf. vor: z. B. in einer Legierung statt 20,3% Ni: 20,3·10<sup>-2</sup>; statt 16,8% Zn, wenn die Hundertstel ungenau sind: 1,6·10<sup>-1</sup>. Bei genau ausgeführten Analysen statt 20,31% Ni: 203,1·10<sup>-3</sup> u. statt 16,8% Zn: 168,0·10<sup>-3</sup>. (Congr. Chim. ind. Bruxelles 15. I. 87—89. 1935.)

**Paul Morizot, Ein neues Acidimeter mit Normalschliff.** Der Meßzylinder, der gleichzeitig mehrere Gradeinteilungen (g H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, g Eg., cem usw.) haben kann, besitzt

unterhalb der Graduierung das Aufnahmegefäß für die Probefl., die auf 0 aufgefüllt wird. Dann gießt man die Fl. in einen durch Normalschliff mit dem Meßzylinder verbundenen Erlenmeyerkolben, titriert aus Tropfflasche, setzt den Zylinder auf u. liest nach Umkehren der Apparatur die Vol.-Zunahme ab. Verluste sind ausgeschlossen. Der Meßzylinder mit Aufnahmegefäß hat ferner den Vorteil, daß in ihm CO<sub>2</sub>-haltige Fl. (neue Weine usw.) im W.-Bad direkt erwärmt werden können. (Documentat sci. 5. 137—40. Mai 1936.)

ECKSTEIN.

**P. Huc**, *Herstellung einer mit Capillare versehenen Bürette*. Genaue Beschreibung der Herst. dieser von jedermann sehr leicht anzufertigenden Bürette (mit Abbildung). (Halle aux Cuirs [Suppl. techn.] 1936. 150—52. Juli. Mazamet.)

MECKE.

**Vladislav Z. Daneš**, *Ein Strukturcapillarviscosimeter*. Es wird ein Capillarviscosimeter nach OSTWALD mit besonders konstruiertem Überlauf zur Best. der Viscosität anomaler Fl. beschrieben mit einem Meßbereich von 5—6 Zehnerpotenzen der Strömungsgeschwindigkeit. Best. der überlaufenden Fl. durch Wägen. Die Handhabung ist ausführlich beschrieben, u. Messungen an W., Ammonoleat- u. Siriusgelb-GG-Solen sind angegeben. (Kolloid-Z. 73. 174—81. 1935. Prag, Tschech. Techn. Hochsch., Inst. f. physikal. Chem.)

HUTH.

**J. Behn Nielsen**, *Mit Chlorcalcium imprägnierte poröse Stoffe als feuchtigkeitsabsorbierende Mittel*. Die Vers. des Vf. ergaben, daß sich eine Kombination von CaCl<sub>2</sub> mit Gasmaskenkohle am besten verhält. Vf. empfiehlt diese zur Trocknung eines Luftstromes oder zu ähnlichen Zwecken. Die Regenerierung kann leicht durch Erhitzung auf 200° erfolgen. Kurvenbilder. (Kem. Maanedssbl. nord. Handelsbl. kem. Ind. 17. 49—53. 1936. Militär. Vers.-Lab.)

E. MAYER.

**J. Bouillot**, *Apparat zur Trocknung organischer, durch Hitze veränderlicher Verbindungen*. Zeichnung u. Beschreibung einer im wesentlichen aus einem Trockenröhrchen zur Aufnahme des Substanzschiffchens, versehen mit Durchleitungsvorr. für Gase (CO<sub>2</sub>, N<sub>2</sub>, O<sub>2</sub>) bestehenden Vorr., heizbar durch den Dampf sd. Fl. (J. Pharm. Chine. [8] 23 (128). 605—07. 1/6. 1936. Reims, école de médecine et de pharm.)

GD.

**Ludwig Ramberg**, *Reaktionsgefäße mit veränderlichem Rauminhalt*. Vf. beschreibt eine verbesserte Ausführung der früher (Z. physik. Chem. Abt. 34 [1900]. 563) von ihm angegebenen Gefäße mit veränderlichem Inhalt u. Vermeidung der Dampfphase durch vollständige Ausfüllung der Gefäße. In der verbesserten Form bestehe aus je 2 möglichst genau ineinanderpassenden (geschliffenen) Glaszylindern, von denen der innere ein vom Boden nach oben führendes enges Steigrohr enthält, aus dem die Fl. zwischen den Böden der beiden Zylinder herausgedrückt werden kann. (Z. physik. Chem. Abt. A. 176. 289—94. Mai 1936. Upsala, Chem. Inst. d. Univ.)

ZEISE.

**Leonard T. Pockman**, *Ladungsempfindlichkeit des Compton-Elektrometers*. Das Ziel der vorliegenden Arbeit ist die Best. der Bedingungen, unter denen das COMPTON-Elektrometer maximale Ladungsempfindlichkeit besitzt. Die Elektrometerkonstanten (Kapazität u. Torsionskonstante der Aufhängung) werden direkt gemessen u. ihre Werte in die theoret. Ausdrücke eingesetzt. Aus diesen Ausdrücken werden dann die Bedingungen für maximale Ladungsempfindlichkeit bestimmt unter der Nebenbedingung, daß die Ausschlagszeit einen vorgegebenen Wert  $T_0$  nicht überschreiten soll. Der so erhaltene Ausdruck für den maximalen Wert der Ladungsempfindlichkeit ist  $\frac{1}{2} \cdot \sqrt{T_0/\beta C}$ , wobei  $\beta$  der Dämpfungsfaktor der Nadel u.  $C$  die Gesamtkapazität des Elektrometersystems bedeuten. (Rev. sci. Instruments [N. S.] 7. 238—43. Juni 1936. Stanford Univ., Dep. of Phys.)

KOLLATH.

**E. S. Lamar, E. W. Samson und K. T. Compton**, *Starke Ionenstromquellen für Kernuntersuchungen*. (Vgl. C. 1934. II. 2951.) Vff. beschreiben einige wesentliche Modifizierungen der von TUVE, HAFSTAD u. DAHL (C. 1936. I. 502) angegebenen Ionenquelle. Hierdurch werden die bei der Fokussierung der Ionenbündel auftretenden Schwierigkeiten zum größten Teil vermindert. Ströme von  $4,2 \cdot 10^{-3}$  Amp. werden mit einer Fokussierungsspannung von 10 kV auf ein 12 mm breites Bündel gebracht. Die möglichen Erklärungen für die beobachtete Abhängigkeit des Gesamtionenstromes von der Bogenstromdichte u. von der Bedingung der Wände werden angeführt. (Physic. Rev. [2] 43. 886—92. 1/12. 1935. Massachusetts-Inst. of Technol.)

G. SCHMI.

**N. A. Schischakow**, *Die Pulvermethode bei Elektronenbeugungsaufnahmen*. Vf. erhält Pulver von genügender Feinheit für Elektronenbeugungsaufnahmen, indem das feinst gepulverte Material in ein Rohr von 1 m Höhe geblasen wird; nachdem in 20 bis 30 Min. die größeren Partikeln sedimentiert haben, kann ein Pulver von 0,1—1,0  $\mu$

Korngröße aufgefangen werden. (C. R. Acad. Sci., U. R. S. S. [russ.: Doklady Akademii Nauk S. S. S. R.] 1935. I. 461—63. Leningrad, Zement-Inst.) STACK.

**Jerzy Zieliński**, *Neuer Typ einer Funkenstrecke*. Vf. beschreibt eine Funkenstrecke (Zn-Elektroden), die mit Objektiv u. Kühler in ein Messinggehäuse eingebaut ist. Die Anordnung ist besonders geeignet für die Unters. der durch einen elektr. Funken angeregten Fluorescenz in solchen Fällen, in denen die Intensität der Luminescenz sehr schwach ist. Die Expositionsdauer kann z. B. bei der Fluorescenz von gesätt. Hg-Dampf (vgl. C. 1936. I. 2692) auf  $\frac{1}{6}$ — $\frac{1}{8}$  herabgesetzt werden. (Acta physico. polon. 4. 135—38. 1935. Warschau, Univ., Inst. f. Experimentalphysik.) R. K. MÜLLER.

**S. W. Barnes und L. A. Du Bridge**, *Die Empfindlichkeit von Photonenzählern*. Vff. vermuten, daß bisher noch keine Zähler verwendet worden sind, die unter 3000  $h\nu$ /qcm·sec noch anzeigen. Zum Studium der hypothet. mitogenet. Strahlung werden dagegen Zähler, die auf 2—5  $h\nu$ /qcm·sec ansprechen, gebraucht. Ein solcher Zähler läßt sich herstellen, wenn als empfindliche Schicht im Vakuum aufgedampftes Mg verwendet wird. (Bull. Amer. physico. Soc. 10. No. 7. 9. 12/12. 1935. Univ. of Rochester.) WINKLER.

**G. Haugaard**, *Über die Glaselektrode und ihre Wirkungsweise*. (Vgl. C. 1935. I. 932.) Überblick über die Entw., das Verh., die Anwendung u. die Vorteile von Glaselektroden. (Kem. Maanedst. nord. Handelsbl. kem. Ind. 17. 33—36. 1936.) R. K. MÜ.

**Kurt Höpner**, *Ein neuer Mischindicator an Stelle von Methylorange*. Der Mischindicator, der aus 4 Teilen einer 0,2%ig. alkoh. Lsg. von Bromkresolgrün u. 1 Teil einer ebensolchen Lsg. von Dimethylgelb besteht, kommt in erster Linie für die quantitative Best. bei der Titration von Alkalicarbonat u. -dicarbonat, sowie im besonderen für die Best. der Natronzahl im Kesselspeisewasser in Betracht. — Die Farbe des Mischindicators geht von blau im alk. Gebiet über grün in gelb im sauren Medium über. Der Farbumschlag am Titrationsende von grün nach gelb ist sehr scharf (bei einem  $pH = 4,2$ — $4,7$ ). (Dtsch. Zuckerind. 41. 361—62. 18/4. 1936.) TAEGENER.

**F. G. H. Tate und L. A. Warren**, *Die Bestimmung des Wassergehaltes durch Destillation mittels mit Wasser unmischarer Flüssigkeiten*. Die Best. des W.-Geh. durch Dest. bietet folgende Vorteile: Das abgeschiedene W. wird gesammelt u. kann auf Reinheit geprüft werden; Gase u. Dämpfe anderer Stoffe beeinflussen das Ergebnis nicht, manche davon sind im Lösungsm. l., Oxydation u. Hautbildg. werden vermieden; die Entwässerungsgeschwindigkeit läßt sich leicht an einer Probe ohne Entfernung aus dem App. (wie bei der Ofentrocknung) verfolgen, läßt bisweilen Schlüsse auf durch Zers. gebildetes W. zu u. gestattet Auffindung niederer Hydrate während der Dehydration; konstante Dehydrations-temp. läßt sich dauernd u. ohne Schwierigkeit aufrecht erhalten; das Verf. ist von weiter Anwendbarkeit, auch auf Stoffe, die bei der Ofentrocknung Schwierigkeiten machen. Ein verbesserter App. (Zeichnung im Original) wird beschrieben, ebenso ein Verf., das bei 2 ccm W. eine Genauigkeit von 99,5% liefert. Zur Dest. sind arom. KW-stoffe ungeeignet, brauchbar Paraffine, am besten Handelsheptan. Durch Verss. wird erwiesen, daß sich beim Kochen mit organ. Fl. die Hydrate  $CuSO_4 \cdot 2H_2O$ ,  $MgSO_4 \cdot 3H_2O$ ,  $MgSO_4 \cdot 2H_2O$  u.  $MgSO_4 \cdot H_2O$  bilden; dies ist der einzige sichere Nachweis für das Bestehen von  $MgSO_4 \cdot 3H_2O$ . (Analyst 61. 367—81. Juni 1936.) GROSZFELD.

**John J. Dowling**, *Ein Dampfdruckhygrometer*. Es wird ein App. beschrieben, der es gestattet, den Feuchtigkeitsgeh. der Luft direkt im Verhältnis zum Wasserdampfdruck zu bestimmen. (J. sci. Instruments 13. 214—16. Juli 1936. Dublin, University College.) GOTTFRIED.

**L. Bary**, *Methode zur ununterbrochenen Bestimmung von Spuren Sauerstoff in Gasen*. Wiedergabe des von MUGDAN u. SIXT (C. 1933. I. 2282) beschriebenen Verf. mit kleinen Abänderungen. (Congr. Chim. ind. Bruxelles 15. I. 561—66. 1935. Union Chimique Belge.) ECKSTEIN.

**E. Chaignon**, *Apparat zum Kohlenoxydnachweis*. Beschreibung eines einfachen App. zum CO-Nachweis mittels  $PdCl_2$ -Papier, der auch den CO-Nachweis neben  $H_2S$  gestattet. (Congr. Chim. ind. Bruxelles 15. I. 261—66. 1935.) ECKSTEIN.

**A. W. Pamfilow und S. L. Kagan**, *Methoden zur Bestimmung geringer Konzentrationen*. VIII. *Über die Methodik zur Bestimmung von Kohlenoxyd*. (VII. vgl. TEISS u. WAGNER, C. 1936. I. 817.) Im Bereich niedrigster CO-Konz. (1,4900 bis 0,0381 mg/l) läßt sich nach Verss. der Vff. mittels der Oxydationsmethoden ( $CuO$ ,  $HgO$ ,  $J_2O_5$ ) keine genaue Best. von CO durchführen. (Chem. J. Ser. A. J. allg. Chem.

[russ.: Chimitscheski Shurnal. Sser. A. Shurnal obschtschei Chimii] 4 (66). 1390—93. 1934.) BERSIN.

**P. Chovin** und **L. Gion**, *Halbautomatische Bestimmung von Grubengasen oder von Kohlenoxyd in Luft*. Ausführliche Beschreibung eines Auffang- u. Verbrennungssapp. für  $\text{CH}_4$ - u.  $\text{CO}$ -haltige Luft, bei der sowohl  $\text{CH}_4$ , wie  $\text{CO}$  pro Vol. zu je 1 Vol.  $\text{CO}_2$  verbrannt werden. In Gemischen beider Bestandteile erfolgt man die Summe  $\text{CH}_4 + \text{CO}$ . Das Gas wird zunächst über Kalksoda geleitet, um vorhandenes  $\text{CO}_2$  zu entfernen, dann über einem Pt-Kontakt u.  $\text{CuO}$  verbrannt. Das entstandene  $\text{CO}_2$  wird photoelektr. nach AUGER (C. 1931. II. 3441) bestimmt. Die Vers.-Anordnung kann für Wetterschächte (kleine  $\text{CH}_4$ -Gehh.), wie für Luftanalysen im Schacht in gleicher Weise verwandt werden. Weitere Einzelheiten im Original. (Congr. Chim. ind. Bruxelles 15. I. 40—44. 1935. Paris, École de Physique et de Chimie Industrielles de la Ville.) ECKSTEIN.

**P. Chovin** und **L. Gion**, *Halbautomatische Bestimmung der Kohlensäure in der Atmosphäre und in Verbrennungsgasen*. Photoelektr. Best. der  $\text{CO}_2$  (vgl. vorst. Ref.). (Congr. Chim. ind. Bruxelles 15. I. 276—80. 1935.) ECKSTEIN.

**Gabriel Bertrand**, *Schwefelbestimmung in atmosphärischen Niederschlägen*. S-Bestst. in Regen- oder Schmelzwasser dürfen nur durch Eindampfen des schwach salpetersauren W. in einer Porzellanschale auf elektr. geheiztem W.-Bad vorbereitet werden. Den pastenartigen Rückstand behandelt man mit  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  u. glüht ihn im elektr. Ofen im Ni-Tiegel mit einem Gemisch von Alkalinitrat u. -carbonat. Nach Abscheiden der  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Mn}_2\text{O}_3$  u.  $\text{Al}_2\text{O}_3$  wird S wie üblich als  $\text{BaSO}_4$  bestimmt. Bei Temp. unter  $0^\circ$  ist das Auffanggefäß mit etwas A. (10—20 Vol.-%) zu beschicken. Nach diesem Verf. fand Vf. in unmittelbarer Nähe des PASTEUR-Inst. durchschnittlich 2,5 g S/cbm, während in Grignon nur 1,51 g S/cbm (Jahresdurchschnitt) gefunden wurden. (Congr. Chim. ind. Bruxelles 15. II. 823—26. 1935. Paris, Inst. PASTEUR.) ECKSTEIN.

#### a) Elemente und anorganische Verbindungen.

**A. B. Lewin**, *Über die Bicarbonatmethode der qualitativen chemischen Analyse der Kationen*. Nach Abtrennung von Pb, Ag u. Hg (1) als Chloride u. Ba, Sr u. eines Teiles Ca als Sulfate wird die Lsg. in Ggw. von  $\text{H}_2\text{O}_2$  mit KOH kurze Zeit gekocht. Dadurch werden Al, Cr, Zn, As, Sb u. Sn von Mg, (Ca zum Teil), Fe (3), Mn (4), Ni (2), Co (3), Hg (2), Cu (2), Bi u. Cd getrennt. Aus dem Nd. läßt sich mit 0,5-n. HCl der größte Teil des  $\text{Co}(\text{OH})_3$  u.  $\text{Mn}(\text{OH})_4$  abtrennen. Aus dem Filtrat hiervon fällt man k. mit einem Überschuß gesätt.  $\text{NH}_4\text{HCO}_3$ -Lsg. Mn, Cd u. Ca (dieses nicht vollständig). Mit einem Überschuß von  $\text{NH}_3$  trennt man Fe, Bi u. Hg (als Ndd.) von Ni, Co, Cu u. Mg. Mg wird in einer besonderen Probe nachgewiesen. Ein fühlbarer Mangel der Methode ist die Ansammlung größerer Fl.-Mengen. Schemat. Darst. des Analysenganges im Original. (Z. analyt. Chem. 105. 328—31. 1936. Jekaterinburg [Sverdlowsk], Uraler Industrieinst.) ECK.

**H. Strebinger** und **L. v. Zombory**, *Maßanalytische Sulfatbestimmung unter Anwendung von rhodizonsaurem Natrium*. Unter Mitwrkg. von **L. Pollák**. Nachdem mehrere Analytiker das von der Vff. empfohlene Verf. der  $\text{SO}_4$ -Best. mit rhodizonsaurem Na (C. 1930. I. 713) als ungenau abgelehnt haben, prüften Vff. die Methode an Hand von Vers.-Serien mit 0,5-n.  $\text{BaCl}_2$ - u. 0,2-n.  $\text{K}_2\text{SO}_4$ -Lsgg. nach. Als Indicator wurden 10 Tropfen einer frisch hergestellten Lsg. von etwa 15 mg Na-Rhodizonat in 5 ccm W. verwandt. In neutraler Lsg. wurde das früher angegebene Verf. angewandt; in saurer Lsg. setzten Vff. vor dem Ausfällen des  $\text{BaSO}_4$  zum Rk.-Gemisch 0,3 ccm  $10\%$ ig. HCl hinzu, ließen nach kräftigem Schütteln einige Min. stehen, gaben darauf 10 Tropfen der Indicatorlsg. hinzu u. titrierten mit 0,2-n.  $\text{K}_2\text{SO}_4$ -Lsg. bis zum Verschwinden der Rotfärbung. Ein geringer  $\text{NH}_4\text{Cl}$ -Zusatz ist vorteilhaft. Die Verss. mit Sulfaten des Na, Li,  $\text{NH}_4$ , Mg, Zn, Cd, Mn, Al u. Cu gaben einwandfreie Werte.  $\text{CoSO}_4$  u.  $\text{NiSO}_4$  sind nicht bestimmbar. Für Mikrobestst. ist das Verf. nicht anwendbar. (Z. analyt. Chem. 105. 346—50. 1936. Wien, Techn. Hochschule, u. Budapest, Magyar Nemzeti Museum.) ECKSTEIN.

**J. V. Dubský** und **A. Langer**, *Der Nachweis des Calciums mit Kupferammoniumferrocyanid*. (Vgl. CELSI, C. 1935. I. 3573.) Die Empfindlichkeit der Ca-Fällung kann dadurch erhöht werden, daß man zu der Ca-Lsg. zuerst eine stark ammoniakal. 0,1-n.  $\text{CaCl}_2$ -Lsg. u. darauf eine 0,1-n.  $\text{K}_4\text{Fe}(\text{CN})_6$ -Lsg. hinzuzuließen läßt. Der Nachweis ist nicht sehr empfindlich (0,2 mg Ca/ccm). Sr u. Ba fallen auch in konz. Lsgg. nicht aus; Mg u. Zn liefern bläuliche, gallertige Ndd. Der blaugrüne Ca-Nd. bräunt sich rasch beim Verdünnen der Lsg. oder bei Berührung mit Luft. — CELSI gibt der Verb. die Formel  $[\text{Fe}(\text{CN})_6]_3 \cdot \text{Cu} \cdot \text{Ca}(\text{NH}_3)_4 \cdot \text{n H}_2\text{O}$ . Um die Zus. eindeutig festzustellen, führten Vff. zahl-

reiche Verss. mit wechselnden Mengen  $\text{CuCl}_2$ - u.  $\text{CaCl}_2$ -Lsgg.,  $\text{K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6$  u. starkem  $\text{NH}_3$  aus, bzgl. deren Einzelheiten u. Ergebnisse auf das Original verwiesen werden muß. Für die erwähnte blaugrüne krystalline Ca-Verb. kommen folgende 2 Formeln in Frage:  $[\text{Fe}(\text{CN})_6]_2 \cdot \text{Cu}_2 \cdot \text{Ca}(\text{NH}_3)_8 \cdot (\text{NH}_3)_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$  oder  $[\text{Fe}(\text{CN})_6] \cdot \text{Cu} \cdot \text{Ca}(\text{NH}_3)_6 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ . K ist spektralanalyt. in diesen Substanzen nicht nachzuweisen. Unter welchen Bedingungen die eine oder die andere Verb. entsteht, ist noch nicht geklärt. (Coll. Trav. chim. Tchecoslovaquie 8. 47—56. Febr. 1936. Brünn [Brno], MASARYK-UNIV.) ECKSTEIN.

**A. P. Mussakin**, *Colorimetrische Bestimmungen von Aluminium mit Hilfe von Alizarin S*. (Vgl. ATACK, C. 1916 I. 176.) Die neutrale oder schwach saure Lsg., die 0,01—0,15 mg  $\text{Al}_2\text{O}_3$  in 0,1—5 ccm enthält, wird nach Zusatz von 30%<sub>ig</sub>. KCNS-Lsg. u. Ausschütteln mit Amylalkohol von Fe befreit. Dann fügt man 5 ccm 0,1%<sub>ig</sub>. Alizarin-S-Lsg. u. n.  $\text{NH}_3$  hinzu, bis die Färbung durch 1 Tropfen von Gelb nach Rotlila umschlägt. Nach 5 Min. werden 40 ccm Pufferlsg. mit  $\text{pH}$ -Wert = 3,6 (0,185 g-Mol. Eg. + 0,015 g-Mol. Na-Acetat/l) zugesetzt, auf 50 ccm aufgefüllt u. mit einer in gleicher Weise hergestellten  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Lsg. bekannten Geh. im Colorimeter verglichen. Ableitung der zur Berechnung notwendigen Gleichungen im Original. Herst. der Vergleichslsg. vgl. C. 1935. II. 2850. — Die Färbung der Al-Alizarinverb. ist bei  $\text{pH}$  = 3,6 genügend stabil, so daß zur annähernden Al-Best. Serienanalysen ausgeführt werden können. Bzgl. der Darst. u. Auswertung der Intensitätskurven unter Berücksichtigung der  $\text{pH}$ -Werte 1—8 für Al + Alizarin S u. für Alizarin S allein, sowie der Färbungen, die sich bei der Einw. von Alizarin S auf verschiedene Mengen Al bilden, muß auf das Original verwiesen werden. (Z. analyt. Chem. 105. 351—61. 1936. Leningrad, Chem.-Technolog. Inst.) ECKSTEIN.

**N. W. Lisunow**, *Anwendung des logarithmischen Sektors für die quantitative Spektralanalyse von in Lösung befindlichem Ba und Sr*. Vf. schildert eine Methode der Anwendung des logarithm. Sektors für die quantitative Spektralanalyse von in Lsg. befindlichem  $\text{BaO}$  u.  $\text{SrO}$ , wobei Resultate erhalten werden, welche an Genauigkeit denen der quantitativen chem. Analyse entsprechen. Als die günstigste Konz. wird eine solche von 0,05%<sub>ig</sub> u. weniger bezeichnet. Es empfiehlt sich bei solchen Spektralanalysen 4—5 Spektrogramme anzufertigen u. diese zu vergleichen. Zwei Analysen beanspruchen eine Zeit von 6 Stdn., in welcher 4 Bestst. erhalten werden können. (Betriebs-Lab. [russ.: Sawodskaja Laboratorija] 4. 901. 1935.) v. FR.-LOR.

**M. Gevers**, *Beitrag zur Standardisierung der Bestimmungsmethoden des Gesamtkohlenstoffs in Roheisen*. 1. Bei der Feststellung des Gasvol. nach der Absorption ist Luftdruck u. Temp. des Hg unbedingt zu berücksichtigen. 2. Als Einwaage dient für weißes Roheisen  $\frac{1}{4}$  g. 3. Zwischen Ofen u. Bürette ist eine Kühlung (stehendes W.) zu schalten; die Niveauflasche wird mit W. u. etwas HCl beschickt. 4. Es müssen 2 Absorptionen stattfinden; die endgültige Ablesung erfolgt 1 Min. nach der 2. Absorption. 5. Als Absorptionsfl. dient die Lsg. von 210 g KOH in 600 ccm W. 6. Die Verbrennung soll 1 Min. nach Einführen des Schiffchens in die h. Zone u. unter einem W.-Druck von etwa 200 mm beginnen. 7. Ein Schmelzmittel- oder Oxydzusatz ist nicht erforderlich. 8. Es hat sich bewährt, den der Bürette zugewandten Teil des Rohres mit Brocken verbrauchter Schiffchen zu beschicken, da das vorhandene  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  die Oxydation etwaigen CO katalyt. beschleunigt. — Da die Werte der von verschiedenen Werken ausgeführten Analysen an derselben Probe starke Unterschiede aufweisen, ist das Problem der endgültigen Standardisierung der C-Best. noch nicht gel. (Fonderie belge 1936. 420—25. Juni. Assoc. Techn. de Fonderie de Belgique.) ECKSTEIN.

**E. Bascou**, *Bemerkung zu der Kohlenstoffbestimmung in nichtrostenden Chromstählen und im Ferrochrom*. 1. Die Verbrennungstemp. hoch-%<sub>ig</sub>. Cr-Stähle u. des Ferrochroms muß 1300° betragen. 2. Die Probe muß zur Erniedrigung des F. mit einem Gemisch von reinem Fe (Fe hydrogenio red.), Bariumdioxid u. Wismuttetroxyd vermengt werden. 3. Die Temp. der Absorptionsfl. soll 16° betragen. 4. Nach Beendigung der Best. ist ein Blindvers. vorzunehmen. (Congr. Chim. ind. Bruxelles 15. I. 83—86. 1935. Société d'Entreprises métallurgiques.) ECKSTEIN.

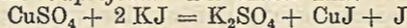
**J. Mignolet**, *Aluminiumbestimmung in Roheisen, gewöhnlichen und Chromstählen*. 1,25 g der Probe werden mit 10 ccm  $\text{H}_2\text{SO}_4$  langsam trocken gedampft, mit 5 ccm HCl aufgenommen u. auf 80 ccm verd. Dann leitet man unter Erwärmen  $\text{H}_2\text{S}$  ein, kühlt ab, ohne die  $\text{H}_2\text{S}$ -Zufuhr zu unterbrechen, filtriert durch Rotbandfilter (S. & CIE.), wobei Cu, W, Mo,  $\text{SiO}_2$  zurückbleiben. Nach Auskochen des  $\text{H}_2\text{S}$  wird die Lsg. mit  $\text{NH}_3$  fast neutralisiert, mit 8 g  $\text{Na}_2\text{O}_2$  versetzt, auf 250 ccm im Meßkolben aufgefüllt, u.  $\text{Fe}(\text{OH})_3$  abfiltriert. 200 ccm des Filtrats werden zur Entfernung des  $\text{O}_2$  aufgeköcht,

mit verd.  $\text{HNO}_3$  fast neutralisiert u. das beim Erwärmen ausfallende  $\text{Al}(\text{OH})_3$  abfiltriert u. gegläht. Ti geht mit in den Al-Nd. u. muß daher besonders bestimmt werden. Blindvers., besonders mit Rücksicht auf das verwendete  $\text{Na}_2\text{O}_2$ , ist erforderlich. (Congr. Chim. ind. Bruxelles 15. I. 126—29. 1935. Herstal, F. N. d'Armes de Guerre.) ECKSTEIN.

**E. Deiß** und **H. Leysaht**, *Zur Bestimmung von Tellur im Stahl*. Die untersuchte Stahlprobe, der nach dem Lösen 10 ccm = 0,0102 g Te hinzugesetzt wurde, hatte folgende Zus.: 0,18% C; 0,22% Si; 0,44% Mn; 0,008% P; 0,029% S; 0,07% Ni u. 0,13% Cr. 5—10 g der Späne werden in verd.  $\text{HNO}_3$  gel., mit der salpetersauren Te-Lsg. versetzt, trocken gedampft u. die Stickoxyde durch Glühen vertrieben. Dann löst man den Rückstand in starker HCl, scheidet  $\text{SiO}_2$  ab, u. leitet in die vereinigten Filtrate unter Zusatz eines Körnchens KJ  $\text{SO}_2$  ein. Das sich abscheidende Te wird durch Porzellanfiltriertiegel abfiltriert, mit verd. HCl, W., A. u. Ä. gewaschen u. kurze Zeit bei 105° getrocknet. — Das Ätherverf. nach ROTHE läßt sich zur Trennung von Fe u. Te nicht verwenden, da sich Te zwischen der äth. Fe-Lsg. u. der salzsauren Fe-freien Lsg. verteilt. (Z. analyt. Chem. 105. 323—25. 1936. Berlin-Dahlem, Staatl. Materialprüfungsamt.) ECKSTEIN.

**J. Willemme**, *Bestimmung von Arsen und Antimon in Hartblei*. 1. *As + Sb*. Die salpetersaure Lsg. der Pb-Probe wird zur Entfernung des Pb mit  $\text{H}_2\text{SO}_4$  (2 : 1) abgeraucht,  $\text{PbSO}_4$  abgeschieden, das verd. Filtrat mit reinen Sn-Spänen versetzt, wieder abgeraucht u. nach Zusatz von 100 ccm 5%ig. HCl mit  $\text{KBrO}_3$  u. Methylorange als Indicator titriert. 2. *Sb-Best.* 2 g der Pb-Probe werden mit konz. HCl u. mit Br-HCl behandelt. Man erhitzt bis zum völligen Verschwinden des Br, fügt 75 ccm konz. HCl u. 10 ccm Methanol hinzu, kocht  $\frac{1}{2}$  Stde., setzt nochmals 50 ccm HCl u. 10 ccm Methanol hinzu u. dampft auf die Hälfte des Vol. ein. Nach Zusatz von 50 ccm h. W. u. 3—4 g krystall.  $\text{Na}_2\text{SO}_3$  wird zum Vertreiben des  $\text{SO}_2$  aufgekocht u. mit  $\text{KBrO}_3$ -Lsg. (2,7 g/l) u. Methylorange als Indicator titriert. — As wird aus der Differenz bestimmt. (Congr. Chim. ind. Bruxelles 15. I. 166—71. 1935. Herstal, F. N. d'Armes de Guerre.) ECKSTEIN.

**R. Huerre**, *Über das Cuprojodid*. Die klass. Rk.:



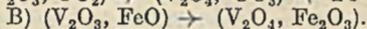
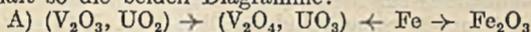
tritt niemals (weder qualitativ noch quantitativ) ein, wenn man ausschließlich 2 Mol. KJ auf 1 Mol  $\text{CuSO}_4$  einwirken läßt. Die Ausbeute an CuJ ist um so besser, je größer die Konz. der Lsg. ist; aber immer bleibt ein nicht dissoziiertes  $\text{CuJ}_2$  übrig. In Ggw. eines KJ-Überschusses kann die Bldg. von CuJ quantitativ verlaufen, wenn Konz. u. KJ-Überschuß genügend groß sind. In analyt. Hinsicht ist bei genügend großer Verd., wie sie gewöhnlich bei der jodometr. Cu-Best. vorliegt, auch die Rk. von  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$  auf  $\text{CuJ}_2$  neben der Rolle des KJ zu berücksichtigen. Die Löslichkeit des CuJ in  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$  vermag die Kleinheit des erhaltenen CuJ-Wertes zu erklären, auch dann, wenn die jodometr. Best. ein richtiges Ergebnis geliefert hat. (J. Pharm. Chim. [8] 23 (128). 594—605. 1/6. 1936. Paris, Société de Pharm.) GROSZFIELD.

**W. W. Sacharow** und **N. W. Sacharowa**, *Über die Reaktion der Oxydation von Zinnchlorür mit Permanganat*. Es wurde untersucht, inwieweit sich die jodometr. Methode der  $\text{SnCl}_2$ -Best. durch Permanganattitration ersetzen läßt. Man gibt in W. eine bestimmte Menge  $\text{FeSO}_4$ ,  $\text{H}_2\text{PO}_4$  u. das  $\text{SnCl}_2$ . Man titriert mit  $\text{KMnO}_4$  u. zieht das für  $\text{FeSO}_4$  verbrauchte  $\text{KMnO}_4$  ab. (Chem. J. Ser. B. J. angew. Chem. [russ.: Chimitscheski Shurnal. Ser. B. Shurnal prikladnoi Chini] 8. 1284—86. 1935.) SCRÖNF.

**A. A. Grinberg** und **B. W. Ptitzyn**, *Potentiometrische Titration von Platin und Iridium*. Ausführlichere Wiedergabe der C. 1935. I. 1743 referierten Arbeit. (Ann. Inst. Platine Mét. préc. [russ.: Iswestija Instituta po Isutscheniju Platiny i drugich blagorodnych Metallow] 12. 133—58. 1935.) KLEVER.

**Oskar Hackl**, *Die Lösung des Manganproblems in der Silicatgesteinsanalyse*. Die wichtigsten Ergebnisse der Arbeit sind: 1. Die Oxydation des Mn erfolgt mit  $\text{Ag}_2\text{SO}_4$  u.  $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$ . 2. Der Säuregeh. der Lsg. muß zwischen 5 u. 7 Vol.-% freier  $\text{H}_2\text{SO}_4$  liegen. 3. Die Oxydationstemp. soll zwischen 75 u. 80° liegen; die Lsg. darf dieser Temp. nur wenige Minuten ausgesetzt sein, damit Ti nicht vorzeitig oxydiert wird. 4. Durch den Aufschluß in die Lsg. gelangtes Pt ist zu entfernen. Bzgl. der ausführlich beschriebenen Arbeitsvorschrift, der Technik der Mn-Colorimetrie (bei der Vf. die Verwendung des „Schichthöhencolorimeters“ ablehnt), Verss. über die Ti-Oxydation durch  $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$  in schwefelsaurer Lsg., über den Einfluß der Säurekonz. muß auf das Original verwiesen werden. (Z. analyt. Chem. 105. 81—95. 182—98. 1936. Wien, Geol. Bundesanstalt.) ECKSTEIN.

**W. E. Lewensson und A. T. Kotschmarew**, *Über die Anwendung des Prinzips der potentiometrischen Titrierung zur Sonderbestimmung verschiedener Vanadiumoxyde in Gebirgsarten*. Fußend auf den Angaben von GUSTAVSON u. KNUDSON (J. Amer. chem. Soc. 44 [1922], 2756) wurde die potentiometr. Titration der verschiedenen V-Oxyde weiter vereinfacht. Das Gestein wird mit HF in Ggw. von H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> aufgeschlossen, wobei Cr u. U als CrF<sub>6</sub> u. UF<sub>6</sub> verflüchtigt werden. Durch Zusatz einer bestimmten Menge U<sup>IV</sup> zur zutitrierenden Lsg. wird die Fe-Oxydation durch Permanganat über den zweiten Potentialsprung verschoben. Durch Berechnung der zwischen dem ersten u. zweiten Maximum verbrauchten KMnO<sub>4</sub>-Menge erhält man die UO<sub>2</sub> → UO<sub>3</sub> entsprechende KMnO<sub>4</sub>-Menge u. bestimmt auf diese Weise den Geh. an V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>. Die Lsg. wird in 2 Hälften getrennt; die eine Hälfte wird nach Zusatz von U<sup>IV</sup>, die andere ohne U titriert. Man erhält so die beiden Diagramme:



(Chem. J. Scr. B. J. angew. Chem. [russ.: Chimitscheski Shurnal. Sser. B. Shurnal prikladnoi Chimii] 8. 1291—1303. 1935.) SCHÖNFELD.

**Albert Stassens**, *Kritik an der Methode von Lunge und Millberg zur Bestimmung der unlöslichen Kieselsäure (Quarz)*. Die 1897 von LUNGE u. MILLBERG veröffentlichte Methode ist zahlreicher Kritik ausgesetzt u. trägt wirklich nur empir. Charakter; außerdem ist sie zu langwierig. Sie ist daher ungeeignet zur Best. der freien Kieselsäure in feinem Fabrikstaub. (Congr. Chim. ind. Bruxelles 15. I. 155—61. 1935.) PLATZM.

**Kiuei Kobayashi und Heishichi Ishikawa**, *Die Ermittlung von japanischer saurer Erde durch die Farbreaktion mittels Benzidinlösung*. Zum Nachweis u. zur Unterscheidung der japan. sauren Erde von gewöhnlichen Tonarten werden 1. eine 0,05%ig. Benzidinlsg. in 50%ig. A. u. 2. eine 0,1%ig. Benzidinlsg. in 50%ig. A. empfohlen. Nr. 1 ist bei getrockneten, Nr. 2 bei feuchten Proben (im Felde) anzuwenden. Die Erde gibt mit dem Reagens eine blaue bis grünlichblaue Farbkr., während gewöhnliche Kaolintone selbst nach Stdn. keinerlei Färbung geben. (J. Soc. chem. Ind., Japan [Suppl.] 38. 308 B—309 B. 1935. Waseda, Univ. [Nach engl. Ausz. ref.] SCHÖNFELD.

#### d) Medizinische und toxikologische Analyse.

**Kurt Ceuse und Hans Schubert**, *Zur Frage des quantitativen spektralanalytischen Nachweises von Blei in Blut. Ein kritischer Bericht auf Grund neuer Versuche*. Vff. beschreiben eine Methode (Einzelheiten s. Original), die die quantitative spektralanalyt. Best. eines Blutbleigeh. bis zu 0,1 mg in 100 ccm Blut erlaubt. Bei Beträgen unter 20 γ Pb wird durchschnittlich ± 40%, bei größerem Pb-Geh. etwa (20—50 γ Pb) ± 15—20% Fehler erhalten. Zur Verbindung der chem. Voranalyse mit der Spektralanalyse wird die elektrolyt. kathod. Pb-Fällung als Metall angewandt. (Z. analyt. Chem. 105. 241—56. 1936. Rostock, Hygien. Inst. Univ.) BAERTICH.

**Hildegard Buresch und V. Luniatschek**, *Eine Methode zur Bestimmung geringer Kohlenoxydmengen im Blute. Zur gleichnamigen Arbeit von H. Buresch*. (Vgl. C. 1934. II. 291.) Vff. beschreiben eine Verbesserung der in obiger Arbeit angegebenen Apparatur. Der ganze Analysengang kann jetzt in geschlossenem App. durchgeführt werden. Bzgl. Einzelheiten vgl. Original. (Arch. Gewerbepathol. Gewerbehyg. 7. 182—91. 7/7. 1936. Breslau, Univ.-Hautklinik.) FRANK.

**Peter Wulff**, *Anwendung physikalischer Analysenverfahren in der Chemie*. Ein Taschenbuch f. chem. Laboratorien u. chem.-techn. Betriebe. München: Müller u. Steinicke 1936. (239 S.) gr. 8°. M. 7.80; geb. M. 8.80.

## H. Angewandte Chemie.

### I. Allgemeine chemische Technologie.

**W. J. Wohlenberg**, *Strahlungsreaktion an irgendeinem Punkt in einem Ofenhohlraum*. Um die dynam. Vorgänge innerhalb eines Ofenhohlraumes aufzuklären, muß man für jede lokale oder Punktzone die Wrkg. der Strahlungsrk. feststellen können. Man muß also das Strahlungsmittel für den beobachteten Punkt u. den Strahlungsaustausch zwischen diesem u. seiner Umgebung kennen. Vf. leitet die Gleichungen ab, die für Punkte an festen Oberflächen (Ofenwand, fester Ofeninhalt) u. für Punkte innerhalb von Gasvoll. mit u. ohne festen Inhalt gelten. Ferner wird eine Grundlage

für die Berechnung der Koeff. gegeben. (Ind. Engng. Chem. **28**. 698—703. Juni 1936. New Haven, Conn., Yale Univ.) R. K. MÜLLER.

**A. D. Moore**, *Der Hydrocal. Eine hydrodynamische Rechenmaschine zur Lösung von Unstetigkeitsproblemen bei der Wärmeübertragung und anderen Diffusionsformen.* Der App., dessen Ausführung u. Handhabung in verschiedenen Ausmaßen beschrieben wird, dient dazu, rasch veränderliche Zustände, wie sie bei der Wärmeübertragung, bei Problemen der Strömung, des Strömungswiderstandes, der Stauung, der Potentialdifferenz usw. auftreten, auf hydrodynam. Wege mit Hilfe eines Systems von senkrechten Röhren, die mit einer Fl., z. B. W., gefüllt sind, wiederzugeben. (Ind. Engng. Chem. **28**. 704—08. Juni 1936. Ann Arbor, Mich., Univ.) R. K. MÜLLER.

**H. C. Hottel, F. W. Meyer und I. Stewart**, *Temperatur in industriellen Öfen. Erklärung und Verwendung zur Messung des Flusses strahlender Wärme.* Vff. erörtern die Bedeutung der Temp.-Messung in industriellen Öfen. Während die wahre Gastemp. im wesentlichen für die Aufstellung von Wärmebilanzen in Frage kommt, gibt die unkorrigierte mit einem geschützten Thermolement ermittelte Temp. zutreffender die Geschwindigkeit der Wärmeübertragung an der Meßstelle wieder. Es wird eine neue Anordnung geschützter Thermolemente beschrieben, bei der in einen achteckigen Kaolinblock zu beiden Flachseiten Scheiben aus rostfreiem Stahl eingelassen sind, an deren Innenseite im Mittelpunkt sich die Lötstellen zweier Chromel-Alumel-Thermolemente mit gemeinsamem Alumeldraht befinden. Die Anordnung hat sich bei der Messung verschiedener Geschwindigkeiten der Übertragung strahlender Wärme bewährt. (Ind. Engng. Chem. **28**. 708—10. Juni 1936. Cambridge, Mass. Inst. of Technology.) R. K. MÜLLER.

**R. H. Heilman**, *Ausstrahlungen von feuerfesten Stoffen.* Die Messungen wurden mit einem Thermolement vor einer mit der Prüfsubstanz belegten Silberscheibe ausgeführt. Die Strahlung nimmt für alle hellgefärbten Stoffe mit der Steigerung der Temp. ab. Aus diesem Grunde empfiehlt es sich, elektr. Muffelöfen mit dunklen oder künstlich schwarz gefärbten feuerfesten Materialien auszukleiden, um schnellere Wärmeübertragung zu ermöglichen. (Mech. Engng. **58**. 291—92. Mai 1936. Pittsburgh, Pa., Mellon Inst. Ind. Res.) PLATZMANN.

**A. W. Lykow**, *Die Temperatur des Materials und die Geschwindigkeit der Verdampfung der Feuchtigkeit im Trocknungsprozeß.* (Vgl. C. 1935. II. 2855 u. 1936. I. 1468.) Für adiab. Bedingungen wird eine Differentialgleichung der Beziehung zwischen der Trocknungsgeschwindigkeit u. der Temp. des zu trocknenden Materials (Tone, Kohle usw.) abgeleitet. (J. techn. Physik [russ.: Shurnal tekhnicheskoi Fiziki] **4**. 1057—72. Moskau.) KLEVER.

**Isaïe, Clément, François Adam, Jaromir Strnad und Oldrich Strnad**, *Frankreich, Wärme entwickelnde Masse.* Man mischt trocken Fe, z. B. Gußeisenfeilicht (300 Teile) u.  $\text{NH}_4\text{ClO}_3$  (133), versetzt unter Umrühren mit verd. Essigsäure (5) u. gibt nach dem Erkalten  $\text{MnO}_2$  (0,5) u.  $\text{CaCl}_2$  (0,1) zu. Zur Wärmeentw. befeuchtet man die M. (50) mit W. (2—4) vorteilhaft nimmt man statt W. eine Mischung aus 45% W, 50%  $\text{H}_2\text{O}_2$ -Lsg. u. 5% Eg. Man erreicht Temp. bis zu 90°. (F. P. 799 166 vom 7/3. 1935, ausg. 8/6. 1936.) MAAS.

**Paul Heindrichowski und Erwin Köhler**, Berlin, *Heizmittel für Dauerwellapparate*, bestehend aus einem Gemisch von reduziertem Fe (z. B. 1 Teil) u. Na oder  $\text{KClO}_3$  (z. B. 2 Teile). Es genügt zur Auslg. der Rk. bereits eine kleine Menge verd. Mineral- oder organ. Säure oder saurer Salze. Die Temp. steigt auf 124°. (Schwz. P. 182 207 vom 3/11. 1934, ausg. 16/4. 1936.) ALTPETER.

**Établissement Parfony & Lielens, Soc. An.**, Brüssel, Belgien, *Heizmischung*, bestehend aus  $\text{CH}_3\text{OH}$ , der mit  $\text{CH}_3\text{Cl}$  u.  $\text{C}_2\text{H}_5\text{Cl}$  gesätt. ist. (Belg. P. 399 749 vom 17/11. 1933, Auszug veröff. 12/4. 1934.) HOLZAMER.

**Wesley M. Nagle**, Cambridge, Mass., V. St. A., *Wärmeaustausch.* Die Wände von Oberflächenkondensatoren werden auf der Seite, mit der die Dämpfe in Berührung kommen, mit einer dünnen, nicht benetzbaren Schicht überzogen, welche nur die Bldg. von Tropfen gestattet, so daß stets der gleiche Wärmeübergang gewährleistet ist. Die Schicht kann bestehen aus höheren Fettsäuren, wie Olein-, Stearin- u. Palmitin säure, aus Fetten u. Wachsen der höheren Fettsäuren, aus organ. Verb., die zweiwertigen S enthalten, wie Dithiophosphate, Mercaptane u. dgl., die z. B. auf die Cu-, Messing-, Monelmetall-, Ni- u. Cr-Ni-Stahlrohre aufgebracht sind. (A. P. 1 995 361 vom 11/12. 1933, ausg. 26/3. 1935.) E. WOLFF.

**Henry Dreyfus**, London, *Exotherme Reaktionen* in der Gasphase, insbesondere partielle Oxydation von organ. Verbb., z. B. die Bldg. von  $CH_2O$ ,  $C_2H_2O$  aus den entsprechenden Alkoholen, werden vorteilhaft in dünner Schicht, z. B. in konzentr. Röhren durchgeführt. (A. P. 2 034 715 vom 22/8. 1932, ausg. 24/3. 1936. E. Prior. 2/10. 1931.)

KÖNIG.

**General Chemical Co.**, New York, N. Y., übert. von: **Henry F. Merriam**, West Orange, N. J., V. St. A., *Katalytische Reaktionen*. Die in Rk. zu bringenden Gase werden über mehrere Lagen von aus Bauxit bestehenden Formkörpern geführt. Insbesondere dient das Verf. zur Gewinnung von S aus Röstgasen. Diese werden zunächst gekühlt, um kondensierbare Bestandteile auszuschcheiden, dann mit inerten Gasen verd. u. schließlich unter reduzierenden Bedingungen bei Temp. von 425—650° über die Katalysatoren geleitet. (Can. P. 352 504 vom 20/7. 1933, ausg. 20/8. 1935. A. Prior. 23/7. 1932.)

HORN.

**Non-Poisonous Gas Holding Comp. Ltd.**, Vaduz, Liechtenstein, *Gasreaktionen mittels Kontaktkörper*, gek. durch die Verwendung kugelförmiger Kontaktkörper, die ohne Unterbrechung der Rk. nach ihrer Inaktivierung entfernt u. in entsprechendem Maße durch akt. Körper, die am entgegengesetzten Ende aufgegeben werden, ersetzt werden. Die Herst. der kugelförmigen Kontaktstoffe erfolgt bei gewöhnlicher Temp. in rotierenden Vorr. in Ggw. von wasserbindendem Bindemittel (Zement). (E. P. 445 012 vom 16/9. 1935, ausg. 30/4. 1936. Schwz. Prior. 11/10. 1934.)

HAUSW.

**W. C. Heraeus G. m. b. H.**, Hanau, *Herstellung von als Katalysatoren zur Ammoniakverbrennung dienenden Metallgeweben*, gek. durch die Benutzung von Edelmetalldrähten mit verschieden hoher Härte in einem u. demselben Gewebe, zum Ausgleich des Unterschiedes in der mechan. Beanspruchung von Ketten- u. Schußdraht. Das Verf. dient z. B. zur Herst. von Pt-Rh-Katalysatoren, indem z. B. Legierungen mit verschieden hohem Rh-Geh. verwendet werden. (Schwz. P. 181 801 vom 11/5. 1935, ausg. 1/4. 1936. D. Priorr. 23. u. 26/3. 1935.)

HORN.

Jahresbericht über die Leistungen der chemischen Technologie. Bearb. v. Bertold Rasso u. Adolf Loesche. Jg. 81. 1935. Abt. 1. Leipzig: J. A. Barth 1936. 8°. M. 40.—; Lw. M. 42.50.

### III. Elektrotechnik.

**J. W. Holst**, *Die elektrischen Eigenschaften von anodisch oxydiertem Aluminium*. Überblick über die bisher vorliegenden Arbeiten u. die C. 1936. II. 538 referierten eigenen Unterss. (Tidsskr. Kjemi Bergves. 16. 73—76. 5/5. 1936. Trondhjem, Techn. Hochsch.)

R. K. MÜLLER.

**Holm**, *Die Kunstharze in der Elektrotechnik*. Herst., Verarbeitung, Verwendung u. Prüfung von Kunstharzpreßstoffen u. geschichteten Kunstharzstoffen. (Plast. Massen Wiss. Techn. 6. 41—46. 91—93. 124—28. 164—68. 1936.)

W. WOLFF.

**J. H. van der Tuuk**, *Moderne Röntgentechnik*. Fortschrittsbericht. (Nederl. Tijdschr. Natuurkunde 3. 129—40. 1936. Eindhoven, N. V. PHILIPS' Gloeilampenfabrieken.)

R. K. MÜLLER.

**A. Karsten**, *Neue Fortschritte der Feinstrukturuntersuchung durch Röntgenröhren in ihrer Bedeutung für den Bau chemischer Apparate*. Beschreibung der Kleinröntgenapparat von SIEMENS. (Chem. Apparatur 23. Nr. 10. Werkstoffe u. Korros. 11. 26—28. 25/5. 1936. Berlin.)

SKALIKS.

**E. Brandenberger**, *Materialprüfung mit Röntgenstrahlen*. Kurze, allgemein gehaltene Übersicht über die Möglichkeiten der Grob- u. Feinstrukturunters. mit Röntgenstrahlen (in der Metallographie u. in anderen Gebieten). (Technik Ind. Schweizer Chemiker-Ztg. 19. 33—36. Febr. 1936. Zürich, Labor. f. techn. Röntgenographie u. Feinstrukturunterss.)

SKALIKS.

**Joseph Slepian**, *Das Ignitron*. (Vgl. C. 1936. II. 518.) (Electric J. 33. 267—72. Juni 1936. Westinghouse Electric & Mfg. Co.)

ETZRODT.

**Turkuletz**, *Kupferoxydgleichrichter in der elektrochemischen Industrie*. Kurze Notiz über die Zweckmäßigkeit des Ersatzes von Akkumulatoren durch Kupferoxydgleichrichter im Laboratorium u. in der Technik. (Betriebs-Lab. [russ.: Sawodskaja Laboratorija] 5. 349. März 1936.)

v. FÜNER.

**A. N. Ssysojew**, *Eine physikalisch-chemische Untersuchung fester Gleichrichter*. I.  $Cu_2O$ -Gleichrichter. Verschiedene Kupfersorten, sowie der Einfluß verschiedener

Bearbeitung der Oberfläche auf die Gleichrichtereigg. werden untersucht. Die Herst. der Oxydulschicht erfolgt am besten durch Erhitzen auf 1020—1050°, die der äußeren Leiterschicht — durch oberflächliche Red. der Oxydulschicht mit Wasserstoff oder 20% Methylalkohol, in den die h. Stücke eingetaucht werden. Auch verd. Säuren bilden nach  $\text{Cu}_2\text{O} + 2\text{HCl} = \text{Cu} + \text{CuCl}_2 + \text{H}_2\text{O}$  eine Cu-Schicht, die weniger haltbar, dafür aber lichtdurchlässig ist u. brauchbare Photoelemente liefert. — Die Struktur der Oxydulschicht wird näher untersucht, ebenso die mechan. Spannung in ihr u. der Einfluß einer mechan. Änderung dieser Spannung auf die Gleichrichterwrkg. Auch die isolierte Oxydulschicht, beiderseits zwischen Hg gebracht, zeigt den Gleichrichter-effekt. — II. *Selen-Gleichrichter*. Das am besten durch Vakuumsublimation auf die Eisen-(oder Nickel-)Unterlage aufgebrauchte Selen wird durch Erhitzen — erst 2—3 Stdn. auf 120—150°, dann 20 Stdn. auf 185—200° — in metall. Selen verwandelt. Als obere Leiterschicht wird Woodsche Legierung benutzt. Die Selen-schicht besteht auf der Eisenseite aus Eisenselenid. Auch die isolierte Schicht zeigt den Richteffect. — III. Verschiedene andere Metall-Metalloxydkombinationen werden untersucht. (Ukrain. chem. J. [ukrain.: Ukrainiski chemitschni Shurnal] 10. 193—209. 1935. Charkow, Labor. für techn. Elektrochemie des Chem.-techn. Inst.) STACKELBERG.

**Comp. Générale d'Electricité Soc. An.**, Paris, *Verfahren zum Laden von Bleiakumulatoren*, deren positive Platten aus einer Pb-Legierung, z. B. aus Sb-Pb, bestehen. Um zu verhindern, daß sich während des Ladens wl. Beimischungen der positiven Elektrode, z. B. des Sb, an der negativen Platte ansetzen, wird zwischen die Elektroden jedes Elements eine der Gestalt des Gefäßes angepaßte, über den Spiegel des Elektrolyten hinausragende volle Platte aus weichem Pb eingesetzt. (D. R. P. 630 269 Kl. 21b vom 16/4. 1935, ausg. 25/5. 1936.) ROEDER.

**Soc. An. des Accumulateurs Monoplaque** (Erfinder: Paul Pautou), Frankreich, *Elektrolyt für Akkumulatoren*. Um die Bldg. sekundärer Zn-Salze, z. B. von Hydraten, zu verhindern, erhält der Elektrolyt Zusätze, die freies O<sub>2</sub> erzeugen. Einem alkal. Elektrolyten werden z. B. zugesetzt: 3—8 g MnO<sub>2</sub>, 1—4 g Co-Oxyd u. 2—5 g fein verteiltes Ni; einem sauren Elektrolyten: 3—8 g KMnO<sub>4</sub> u. 4—7 g MnSO<sub>4</sub>. (F. P. 797 547 vom 1/2. 1935, ausg. 28/4. 1936.) ROEDER.

**Soc. An. Le Carbone**, Gennevilliers, Frankreich, *Flüssigkeitselement* mit einer positiven Elektrode aus poröser Kohle, einer negativen Elektrode aus Zn u. einem Elektrolyten, der aus einer alkal. Lsg. n. Konz., z. B. 200 g NaOH auf 1 l W., u. einer NaCl-Menge besteht, dad. gek., daß die zugefügte NaCl-Menge in der Größenordnung unter der des NaOH liegt, so daß sich während der Entladung kein Zn-Hydrat niederschlägt u. sich die Zus. des Elektrolyten ändert. — 2 weitere Ansprüche. (D. R. P. 631 109 Kl. 21b vom 17/8. 1932, ausg. 12/6. 1936.) ROEDER.

**National Carbon Co. Inc.**, New York, übert. von: Adger S. Johnson, Lakewood, O., V. St. A., *Trockenelement*. Die vom Depolarisator umgebene Kohleelektrode wird mit lose geschichtetem Cellulosefaserstoff umgeben, am besten mit einem unter der Bezeichnung „Kimpack“ käuflichen Papier in mehreren Lagen umwickelt. Die so entstandene Puppe wird dann in eine Paste getaucht, die aus dem Elektrolyten mit 10% Weizenmehl, Stärke oder beidem besteht u. einen Zusatz von Hg-Salz zwecks Amalgamierung enthält. Das Ganze wird in die als Becher ausgebildete Zn-Anode gesteckt. — Die Lebensdauer dieser Zelle soll ca. 30% länger sein als die bekannter Zellen. (A. P. 2 034 817 vom 19/5. 1932, ausg. 24/3. 1936.) ROEDER.

**General Electric Col**, New York, übert. von: Jack Alfred Viveash Fairbrother, Rugby, England, *Leuchtröhre*. Um die Zündspannung herabzusetzen, erhält die Innenwand der Röhre, die mit Hg, Cd, Zn, Na oder einer Mischung dieser Metalle gefüllt ist, einen leitenden Anstrich in der Nähe der Elektroden. Beide leitende Flächen sind durch einen schmalen leitenden Strich gleicher Art verbunden. Der Anstrich enthält z. B. Pt oder Pd u. darf mit der Metallfüllung der Lampe keine Legierung oder Amalgam eingehen. (A. P. 2 042 147 vom 15/2. 1935, ausg. 26/5. 1936. E. Prior. 26/2. 1934.) ROEDER.

**General Electric Co. Ltd.**, London, Victor James Francis und John Walter Ryde, Wembley, England, *Hochdruckmetaldampfleuchtröhre* mit äußerer Hülle. Zur Vermeidung der Schwärzung der Röhre im Betrieb wird der Zwischenraum mit O<sub>2</sub> gefüllt. Es zeigt sich, daß die Schwärzung auch dann nicht eintritt, wenn nach anfänglichem Betrieb die O<sub>2</sub>-Füllung wieder entfernt wird. Zu Herst. der Röhre wird daher die innere Röhre zunächst allein in einer O<sub>2</sub>-haltigen Atmosphäre von 10—100 mm

Druck betrieben u. von außen erhitzt u. dann die äußere Hülle unter Evakuierung des Zwischenraums herumgelegt. (E. P. 447 047 vom 11/10. 1934, ausg. 11/6. 1936.) ROEDER.

**Indupol Akt.-Ges.**, Luxemburg, *Leuchtröhre mit einer für UV-Strahlung durchlässigen Hülle* mit Edelgas- u. Hg-Füllung, dad. gek., daß die zweckmäßig aus einem Metall oder einer Legierung bestehenden Elektroden mit einem Überzug aus Cd-Borowolframat oder einer Verb. des W mit Alkalimetallen versehen sind. Die Röhre hat zwei Maxima der Strahlenemission, eines bei 2500 Å, den besonders chem.-organ. wirksamen Strahlen, u. eines bei 3500 Å. Stromverbrauch durch Heizung der Elektroden entfällt. (Oe. P. 146 001 vom 25/6. 1935, ausg. 10/6. 1936.) ROEDER.

**N. V. Philips' Gloeilampenfabrieken**, Eindhoven, *Leuchtröhre mit Edelgas- u. Hg-Füllung* mit durch die Entladung glühenden Elektroden. Die sehr kleine Röhre hat einen inneren Durchmesser von unter 7 mm; der Hg-Dampfdruck beträgt mehr als 10 at u. kann auf 80 at gesteigert werden. Die spezif. Belastung der Röhre (Leistungsaufnahme je cm Entladungsstrecke) beträgt 15—135 Watt/cm. Die Zuführungsdrähte aus W werden nicht direkt in die aus Quarz bestehende Röhre, sondern unter Vermittlung einer alkalifreien Glaszwischen-schicht aus 88,3% SiO<sub>2</sub>, 8,4% B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 2,9% Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> u. 0,4% CaO eingeführt. (Ind. P. 21 706 vom 11/3. 1935, ausg. 14/9. 1935.) ROEDER.

**N. V. Philips' Gloeilampenfabrieken** (Erfinder: **Cornelis Bol, Hendricus Johannes Lemmens und Willem Elenbaas**), Eindhoven, *Künstlich gekühlte Quecksilberdampf-lampe*. Die Lichtausbeute der Leuchtröhre nach Ind. P. 21706 (vorst. Ref.) kann durch Verkleinerung der Röhre auf weniger als 3,5 mm inneren Durchmesser u. künstliche Kühlung wesentlich gesteigert werden. Die Röhre wird als Ganzes in einem mit W. (unter Zusatz von Glycerin, wegen Frostgefahr) gefüllten Behälter untergebracht. Die Röhre kann außer Hg andere verdampfbare Metalle, z. B. Zn oder Cd, enthalten, die in Form der Amalgame eingebracht werden. (Ind. P. 21 717 vom 12/3. 1935, ausg. 21/3. 1936. Aust. P. 21 806/1935 vom 14/3. 1935, ausg. 9/4. 1936. D. Prior. 5/11. 1934.) ROEDER.

**N. V. Philips' Gloeilampenfabrieken** (Erfinder: **Cornelis Bol, Hendricus Johannes Lemmens und Willem Elenbaas**), Eindhoven, *Künstlich gekühlte Quecksilberdampf-lampe*. Die Lebensdauer der Elektroden der Lampe nach Aust. P. 21806/1935 (vorst. Ref.) kann erheblich verlängert werden, indem die Elektroden fast auf ihrer ganzen Länge von einem verdampfbaren Metall umhüllt werden, z. B. von Hg-Amalgam; wobei eine gute Kühlung der Elektroden durch das verdampfende u. an ihnen entlangstreichende Metall erfolgt. Bei einem Druck des Hg von ca. 20 at ist die Röhre zur Erzeugung von reichlichen UV-Strahlen im Bereich von 2750—3100 Å geeignet. (Aust. P. 21 829/1935 vom 15/3. 1935, ausg. 9/4. 1936. D. Prior. 6/11. 1934.) ROEDER.

#### IV. Wasser. Abwasser.

**A. Rausch und S. Jurkowski**, *Analyse des Mineralwassers aus der Johannisquelle zu Krynica*. 1 kg W. enthält 0,001639 g K', 0,008915 g Na', 0,000036 g Li', Spuren NH<sub>4</sub>, 0,149609 g Ca'', Spuren Ba, 0,019626 g Mg'', 0,006536 g Fe'', 0,000706 g Ma'', 0,000196 g Al'', 0,010832 g Cl', 0,000001 g J', 0,040525 g SO<sub>4</sub>'', 0,000169 g HPO<sub>4</sub>'', 0,5274 g HCO<sub>3</sub>', 0,025057 g H<sub>2</sub>SiO<sub>3</sub>. (Arch. Chemji Farmacji 3. 20—26. 1936.) SCHÖNF.

**S. Jurkowski und A. Rausch**, *Analyse des Mineralwassers aus der Josephsquelle zu Krynica*. Zus. des W.: 1 kg enthält 0,001877 g K', 0,007939 g Na', 0,000033 g Li', 0,28269 g Ca'', 0,000138 g Ba'', 0,026813 g Mg'', 0,007982 g Fe'', 0,000898 g Mn'', 0,000046 g Al'', 0,00706 g Cl', Spuren Br', 0,000002 g J', 0,095945 g SO<sub>4</sub>'', Spuren HPO<sub>4</sub>'', 0,90548 g HCO<sub>3</sub>', 0,039158 g H<sub>2</sub>SiO<sub>3</sub>. (Arch. Chemji Farmacji 3. 50—59. 1936.) SCHÖNFELD.

**Victor Carcamo**, *Chemische Untersuchung des Wassers der Bozalagune*. Das W. reagiert stark alkal. gegen Lakmus u. Phenolphthalein, enthält etwa 20 g Na u. 16,5 g Cl pro Liter, daneben reichlich K' u. Li', J', Br' u. BO<sub>3</sub>''. Näheres vgl. Original. (Bol. Soc. Quim. Peru 1. Nr. 1. 44—48.) WILLSTAEDT.

**Husmann**, *Über die Versuche zur Feinreinigung der Abwässer aus der Kläranlage Werdhöli der Stadt Zürich*. Die durch den Bau eines Stausees bedingte Änderung der Vorflutverhältnisse, insbesondere das Auftreten, Abtreiben u. Ablagern von Sphärotilus macht während Niederwasserführung des Vorfluters eine Feinreinigung

des bisher nur mechan. geklärten Abwassers erforderlich; es werden die zur Klärung der Projektierung errichteten Vers.-Anlagen, Schlammbelebungsanlage, Vakuumtropfkörper u. Vers.-Rinne erläutert. (Gesundheitsing. 59. 281—84. 16/5. 1936. Zürich.) MANZ.

**Louis Moreau und André Aubertin**, *Praktische Lösung der Reinigung der Brauereiwässer*. Das ausschließlich Kühl- u. Kondenswasser gesammelte Abwasser wird mechan. vorgeklärt, durch gleichzeitigen Zusatz von 500 g CaO u. 350 g Ferriulfat je cbm mit 5 Stdn. Klärzeit geflockt, über Koks gefiltert u. in Tropfkörpern aus Ziegelstücken u. Schlacke biol. nachgereinigt; der O-Verbrauch des W. fällt von 233 mg/l auf 97 mg/l vor dem Koksfilter, auf 64 mg/l vor dem Tropfkörper u. auf 10 mg/l im Ablauf. (Bull. Ass. Chimistes 53. 360—69. April 1936.) MANZ.

**A. J. J. van de Velde**, *Über Oxydation mit Kaliumpermanganat*. In einheitlicher Weise (W.-Bad mit konstanter Höhe, Kjeldahlkolben usw.) werden Abwässer, sowie Lsgg. von ternären C-Verbb. (Apfelsäure, Weinsäure, Saccharose) u. von N-haltigen C-Verbb. (Asparagin, Tyrosin, Pepton) der Oxydation mit  $\frac{1}{10}$ -u.  $\frac{1}{100}$ -n.  $\text{KMnO}_4$  in schwefelsaurer Lsg. unterworfen. Es zeigt sich, daß die Natur u. Konz. des zu untersuchenden Stoffes u. der oxydierenden Lsg. u. die Rk.-Dauer die Ergebnisse erheblich beeinflussen. Für die Abwässerprüfung erscheint die Methode unbrauchbar, bei Trinkwässern führt Verdünnung meist zu unsicheren Werten; am zweckmäßigsten ist ein Erhitzen von 5 + 30 Min. im sd. W.-Bad. Die Verwendung von  $\frac{1}{10}$ -n.  $\text{KMnO}_4$ -Lsgg. ist bei stark mit organ. Stoffen beladenen Lsgg. nicht zu empfehlen. Die Zers. des  $\text{KMnO}_4$ , besonders nach 2, 4 u. 6 Stdn. macht eine Beurteilung des Geh. an organ. Stoffen unmöglich. (Naturwetensch. Tijdschr. 18. 191—98. 20/6. 1936. Gent [Gand], Univ., Lab. f. Nahrungsmittelkunde.) R. K. MÜLLER.

**L. W. Winkler und R. Maucha**, *Die Bestimmung des Proteidammoniaks in Abwässern*. Da durch Auskochen mit MgO oder NaOH auch ein Teil des organ. gebundenen N abgespalten werden kann, empfehlen Vf., die mit NaOH stark alkal. gemachte Abwasserprobe mittels eines Luftstromes von  $\text{NH}_3$  zu befreien. Man setzt zu 10 cem W. in einer Gaswaschflasche 1 cem 33%ig. NaOH, bei stärkerem Schäumen 1 Tropfen Paraffinöl, saugt mit der Wasserstrahlpumpe 10 Min. durch einen Chlorcalciumturm  $\text{NH}_3$ -freie Luft durch, stopft mit 1 cem  $\text{H}_2\text{SO}_4$  1:2 ab, bringt auf 200 cem u. verfährt mit beiden Teilmengen von 100 cem wie bekannt. Durch 10 Min. langes Luftdurchsaugen wird ein  $\text{NH}_3$ -Geh. von ursprünglich 250 mg/l auf einige mg/l vermindert. (Arch. Hydrobiologie 30. 122—31. 1936. Budapest.) MANZ.

**Clifton N. Windecker und Charles E. Lyon**, Painesville, O., V. St. A., *Abwasserbehandlung*. Man filtriert das Abwasser durch ein Bett aus chloriertem Abwasser-schlamm, impft das Filtrat mit Bakterien, läßt es vergären u. führt den dabei entstehenden Schlamm der auf dem Filterbett zurückgehaltenen Schlammmenge zu, die darauf chloriert u. dann teils als Filtermittel wieder verwendet, teils beseitigt wird. Das biol. behandelte Abwasser wird in W.-Läufe o. dgl. abgelassen. Statt der biol. Nachbehandlung des durch chlorierten Schlamm filtrierten Abwassers kann man eine Nachbehandlung mit Fällmitteln wie  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  durchführen; der hierbei anfallende Schlamm wird in gleicher Weise weiter behandelt wie der bei biol. Nachbehandlung anfallende. (A. P. 2 043 458 vom 6/10. 1932, ausg. 9/6. 1936.) MAAS.

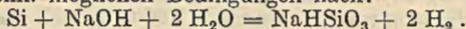
**Soc. Auxiliaire des distributions d'eau**, Frankreich, *Reinigung von Abwässern*. Man führt das Abwasser zunächst längs zahlreicher paralleler Oberflächen, die als Träger für  $\text{O}_2$  übertragende Bakterien dienen u. darauf durch Filtermaterial, das mit ausflockend wirkenden Bakterien besetzt ist. Die biol. Oxydationswrkg. wird durch geeignete Luftzufuhr gesteigert. Das Verf. kann mehrmals wiederholt werden. (F. P. 799 936 vom 26/3. 1935, ausg. 23/6. 1936.) MAAS.

**I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges.**, Deutschland, *Entphenolierung von Abwässern*. Man bindet die Phenole an Adsorptionsmittel, z. B. Aktivkohle, u. behandelt diese mit fl.  $\text{NH}_3$ . Aus dem ammoniakal. Extrakt wird das Phenol durch Abdest. des  $\text{NH}_3$ , zweckmäßig unter Druck, gewonnen. (F. P. 795 038 vom 11/9. 1935, ausg. 2/3. 1936. D. Prior. 28/9. 1934.) NOUVEL.

**Einheitsverfahren der physikalischen und chemischen Wasseruntersuchung**. Hrsg. v. d. Fachgruppe f. Wasserchemie (einschl. Abfallstoff- u. Korrosionsfragen) d. Vereins Dt. Chemiker e. V. Berlin: Verl. Chemie 1936. (70 Bl.) 4<sup>o</sup>. M. 8.80.

## V. Anorganische Industrie.

**George F. Jaubert**, *Die technische Fabrikation von reinem Wasserstoff unter hohem Druck durch indirekte Elektrolyse von Wasser*. Die Darst. von H<sub>2</sub> durch W.-Elektrolyse liefert als Nebenprod. O<sub>2</sub> mit einem gegenüber der Luftverflüssigung unverhältnismäßig großen Energieaufwand. Die Darst. aus Si u. NaOH scheitert an dem hohen Preis des elementaren Si. Dagegen gelingt die Umsetzung von Ferrosilicium mit NaOH unter techn. möglichen Bedingungen nach:



Man kann hierbei Ferrosilicium mit 75% Si verwenden, Zerkleinerung auf Daumengröße genügt. Der Angriff durch NaOH erfolgt bei genügend hoher Temp. mit explosionsartiger Geschwindigkeit. Man erhält unmittelbar H<sub>2</sub> unter einem Druck von z. B. 200 at in hohem Reinheitsgrad, da die Verunreinigungen, wie PH<sub>3</sub> oder NH<sub>3</sub>, in Lsg. verbleiben. Vf. beschreibt H<sub>2</sub>-Generatoren, die eine Stundenleistung von 200 cbm aufweisen. (Congr. Chim. ind. Bruxelles 15. II. 1222—27. 1935.) R. K. MÜLLER.

—, *Wasserstoffdarstellung nach dem M. M. C.-Verfahren. Die katalytische Umwandlung von Kohlenoxyd*. Beschreibung des Verf. der VERGASUNGS-INDUSTRIE A.-G., Wien, nach dem die Rk.  $\text{CO} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{CO}_2 + \text{H}_2$  mit Hilfe eines neuen, gegenüber Verunreinigungen unempfindlichen, die CH<sub>4</sub>-Bldg. nicht fördernden Katalysators bei Temp. von 300—450° ohne C-Abscheidung durchführbar ist, wobei auch unter Druck gearbeitet werden kann, was eine Ersparnis von 25—30% ermöglicht. CS<sub>2</sub> u. organ. S-Verbb. werden durch den Katalysator bei Ggw. von Wasserdampf in H<sub>2</sub>S umgewandelt, auch oxyd. N-Verbb. werden völlig unschädlich gemacht. Über die Natur des Katalysators wird nur mitgeteilt, daß er akt. Kohle enthält. (Chem. Trade J. chem. Engr. 98. 469—70. 5/6. 1936.) R. K. MÜLLER.

**Howard I. Smith**, *Die amerikanische Kaliindustrie beeinflussende Entwicklungen*. Techn. u. Wirtschaftliches zu dem ungeheuren Aufschwung der amerikan. Kaliindustrie in den letzten Jahren. (Amer. Inst. Min. metallurg. Engr. Techn. Publ. Nr. 722. 10 Seiten. 1936.) PANGRITZ.

**C. D. Looker**, *Neuere Entwicklungen in der Anwendung von Kochsalz*. Kurzer Überblick über Bedeutung, Gewinnung u. Reinigung des Kochsalzes, den Lixateprozeß zur automat. Herst. reiner, klarer, gleichmäßig gesätt. Salzsole (Diagramm), die mannigfachen bekannten Anwendungsgebiete des NaCl, von neueren u. a. die Herst. von Salzeis (F.—6° F) u. die Verwendung zur Straßenbefestigung. (Amer. Inst. Min. metallurg. Engr. Techn. Publ. Nr. 723. 8. Seiten. 1936.) PANGRITZ.

**Paul D. V. Manning**, *Ozeane als Rohstoff für Magnesiumverbindungen*. Beschreibung des Verf. u. der Anlage der MARINE CHEMICALS CO. zur Gewinnung von Mg-Verbb. aus Meerwasser durch Chlorbehandlung, Umsetzung mit Ca(OH)<sub>2</sub>-Schlamm u. Carbonatisieren oder Calcinieren des erhaltenen Mg(OH)<sub>2</sub>. (Chem. metallurg. Engng. 43. 116—20. März 1936.) R. K. MÜLLER.

**T. Mayor**, *Kupfersulfatfabrikation. Bemerkungen zum Oxychloridverfahren*. Das Verf. nach F. P. 665 931 (C. 1930. I. 1518) wird in Frankreich prakt. mit gutem Erfolg verwertet. Cu wird mit CuCl<sub>2</sub> in Ggw. von O<sub>2</sub> zu 3 Cu(OH)<sub>2</sub>·CuCl<sub>2</sub> umgesetzt, das in H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> zu CuSO<sub>4</sub> gel. wird. Vf. gibt nähere Einzelheiten über die techn. Ausführung. (Chem. Trade J. chem. Engr. 98. 449. 29/5. 1936.) R. K. MÜLLER.

**Buffalo Foundry & Machine Co.**, übert. von: **Dirk J. van Marle**, Buffalo, N. Y., V. St. A., *Trocknen der Lösungen anorganischer Salze*, wie Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, Na<sub>2</sub>SO<sub>3</sub>, (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>HPO<sub>4</sub>, Na<sub>2</sub>HPO<sub>4</sub>, Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, NaCl, Kalisalzen u. dgl. Es werden Trockenflächen, die aus Cr-Fe-Ni-haltiger Legierung von austenit. Gefüge bestehen, verwendet, wobei Temp. oberhalb des Kp. der Lsgg. benutzt werden. Das Trocknungsgut wird ständig entfernt. Zeichnung hierzu. (A. P. 2 034 599 vom 10/7. 1933, ausg. 17/3. 1936.) NITZE.

**Albert George Black und Percy Evans**, Australien, *Gewinnung gelöster Stoffe*. Man fällt die Stoffe, z. B. CuSO<sub>4</sub>, aus ihren wss. Lsgg. durch Zusatz zweckmäßig niedriger als W. sd. Alkohole, z. B. CH<sub>3</sub>OH u. C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH, die darauf durch Dest. wiedergewonnen u. erneut verwendet werden. (F. P. 799 044 vom 11/12. 1935, ausg. 30/5. 1936.) MAAS.

**Gustaf Newton Kirsebom**, Bristol, und **Calloy Ltd.**, London, *Herstellung von Berylliumoxydfluorid*. Man zers. eine geschmolzene F-Verb., z. B. Kryolith, in Ggw. von BeO elektrolyt., indem dabei Al abgeschieden wird u. die restlichen Elemente sich zu Berylliumfluorid (BeOF<sub>2</sub>?) vereinigen. Will man metall. Be erhalten, verfährt man folgendermaßen: Man erhitzt das Material, z. B. Beryll, in einem Bade von ge-

schmolzenem Al unterhalb der Metalloberfläche, so daß eine Al-Si-Legierung u. eine BeO, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> u. Al-Si-Legierung enthaltende Schlacke entsteht. Die Schlacke wird in einem Bad von geschmolzenem Kryolith elektrolysiert, bis sämtliches Al entfernt ist u. der Kryolith selbst so weit zers. ist, bis Berylliumoxyfluorid entstanden ist. Von der Be-Oxyfluoridschmelze entfernt man das Al u. metall. Be durch weitere Fortsetzung der Elektrolyse. (E. P. 442 601 vom 15/8. 1934, ausg. 12/3. 1936.) NITZE.

G. I. Woinilowitsch und J. M. Pessin, U. S. S. R., *Gewinnung von Zirkonoxyd und Ca(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> (Norgesalpeter)*. Die beim Aufarbeiten zirkonarmer Erze, insbesondere Eudiolith, erhaltenen Konzentrate werden mit HNO<sub>3</sub> behandelt u. das Filtrat abgetrennt. Dieses wird in üblicher Weise mit Apatit versetzt, das ausgeschiedene Zr-Phosphat abgetrennt, mit Soda verschmolzen u. aus der Schmelze durch Auslaugen mit W. das ZrO<sub>2</sub> u. Na<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> gewonnen. Das vom Zr-Phosphat abgetrennte Filtrat, welches aus einer salpetersauren Lsg. von Ca- u. Fe-Nitrat besteht, wird eingedampft, wobei das Ca(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> (Norgesalpeter) auskristallisiert. Die HNO<sub>3</sub>-haltige Mutterlauge wird von Fe befreit u. erneut verwendet. (Russ. P. 46 259 vom 18/7. 1935, ausg. 31/3. 1936.) RICHTER.

## VI. Silicatchemie. Baustoffe.

M. C. Coutts, *Übersicht der Emailforschung für das Jahr 1935*. Fortschrittsbericht für 1935 u. Ausblick auf 1936. (J. Canad. ceram. Soc. 5. 42—47. 1936. Toronto, Canad. Gen. Elect. Co. Ltd.) PLATZMANN.

L. Stuckert, *Gastrübungsmittel*. Nach den Verss. entsprechen gasgetriebene Emails den techn. Anforderungen hinsichtlich Trübung, Brennempfindlichkeit, Wärme- festigkeit u. Biegefestigkeit. Gastrübungsmittel sind als vollwertige auch dem Zinnoxid ebenbürtige Trübungsmittel gemäß Klasse A nach DANIELSON u. FREHAFFER (J. Amer. ceram. Soc. 6 [1923]. 634) anzusehen. (Emailwaren-Ind. 13. 249—52. 23/7. 1936. München, Techn. Hochsch., Lab. Silicatusers., Inst. chem. Technologie.) PLATZM.

Jacob Klug, *Uranrot als Unterglasurfarbe*. Tonerde, in erheblicher Menge roten Uranglasuren zugesetzt, führt zu Mischungen, die sich als Unterglasurfarben gut verwenden lassen. Hoher Geh. an Tonerde schützt die Farbe vor Angriffen selbst saurer Deckglasuren. Solches erfolgt um so mehr, wenn ein Teil des die Tonerde liefernden Kaolins nicht durch Schmelzen oder Glühen mit dem Farbkörper fest verbunden wird, sondern diesem nur auf der Mühle zugemahlen wird. Die roten Farbpräparate setzen der lösenden Wrkg. schwach saurer Deckglasuren mehr Widerstand entgegen als die kiesel-saure Tonerde; diese schützt somit die Farbe gegen Veränderungen infolge Einw. der sauren Überzugsglasur. Die Feuerbeständigkeit der roten Uranfarben wird durch Steigerung des Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Geh. nicht erhöht. Die Einbrenntemp. darf für die uranroten Unterglasurfarben nicht über S. K. 04 erfolgen, da sonst Farbumschlag in Schwarz eintritt. Die günstigsten Deckglasuren für uranrote Unterglasurfarben lagen bei einem Verhältnis der bas. zu den sauren Anteilen von 1:1,3—1,5. Der Pb-Geh. der roten Uranglasuren liegt zwischen 68 u. 75%; der der roten Uranunterglasurfarben kann bis zu 65% heruntergehen. Für die Überzugsglasuren von uranroten Unterglasurfarben beträgt er zweckmäßig 50—55%. (Keram. Rdsch. Kunstkeramik, Feinkeramik, Glas, Email 44. 303—04. 316—18. 25/6. 1936.) PLATZMANN.

Alessandro del Vita, *Die italienischen Majoliken und die Terminologie ihrer Farben*. Überblick über die Herst. der italien. Majoliken u. die Erzeugung u. Nuancenbenennung der bei diesen verwendeten weißen, grünen, blauen, gelben, roten u. Reflexfarben. (Corriere dei Ceramisti 17. 3—11. 35—39. 41. 43. 45. Febr. 1936.) R. K. MÜ.

I. S. Nikolajew, *Komplexe Verarbeitung von Tonen aus dem Gubinovorkommen*. Vf. untersucht Zus. u. Eigg. von Tonen aus einem östlich von Moskau gelegenen Vork. u. ihre Eignung zur Herst. von Steinzeug, Bodenbelagplatten, Kanalisationsröhren, Dachziegeln u. Verkleidungsplatten u. -steinen. (Baumater. [russ.: Stroitelnyje Materialy] 1936. Nr. 3. 36—44. März.) R. K. MÜLLER.

Kōsuke Hirano, Shinichirō Ogawa und Shigeo Sawamura, *Untersuchungen über Töpferwaren unter Verwendung von Dolomit*. I. Die Vf. untersuchten dolomit. Töpferwaren. Der Erweichungspunkt, die Feuerschwindung, die Biegefestigkeit, die D., die scheinbare D. u. die wahre Porosität wurden bestimmt. Die Messung der Feuchtigkeitsausdehnung wurde im Autoklaven unter Dampfdruck ausgeführt. Die lineare therm. Ausdehnung wie Schwindung der Rohstoffe u. der dolomit. Mischungen wurden bei verschiedenen Temp. bis zu 1200° gemessen. Auch die der gebrannten

Massen wurde bestimmt. Gute Ergebnisse wurden mit folgenden Massen erhalten: 25—35% Tsukumi-Dolomit, 40—55% Ötöge Pyrophyllit (sandig), 20—25% plast. Kibushi Kaolin. Die geeignetsten Brenntemp. für diese Massen lagen zwischen 1000 u. 1100°. (Rep. Imp. Fuel Res. Inst., Kawaguchi Nr. 14. 1—42. Febr. 1936. [Nach engl. Ausz. ref.] PLATZMANN.)

**Kōsuke Hirano, Shinichirō Ogawa und Shigeo Sawamura, Untersuchungen über Töpferwaren unter Verwendung von Dolomit.** II. (I. vgl. vorst. Ref.) Es handelt sich um Verss. über die Einw. von Dolomit als Zusatz auf Porzellanmassen. Der Zusatz von 1—3 Teilen Dolomit zu 100 Teilen M-Mischung setzte den Glasbildungspunkt (F.) um 2—3 Kegel herab, ohne den Brennbereich zu verkürzen. Beim Brennen auf S. K. 7 oder 8 werden die besten Ergebnisse mit folgendem Bereich der chem. Zus. erhalten:

$$\left. \begin{array}{l} 0,75-0,64 \text{ KNaO} \\ 0,25-0,36 \text{ (Ca, Mg)O} \end{array} \right\} 1,84-2,44 \text{ Al}_2\text{O}_3, 9,23-13,55 \text{ SiO}_2.$$

Es macht keine Schwierigkeiten, durch Zusatz von Dolomit weiße oder gefärbte Porzellane von hoher Güte bei niedriger Temp. herzustellen. (Rep. Imp. Fuel Res. Inst., Kawaguchi Nr. 14. 43—56. Febr. 1936. [Nach engl. Ausz. ref.] PLATZMANN.)

**Reizō Isomatsu, Untersuchungen über die Plastizität keramischer Massen.** III. *Über das Quellen verschiedener Tone.* I. Gewisse Bentonitarten sind charakterisiert durch ihre große Quellfähigkeit im W. u. durch die Fähigkeit, anderen Tonen Plastizität u. Trockenfestigkeit zu verleihen. Es ist daher anzunehmen, daß Quellmaß u. Plastizität der Tone in enger Beziehung zueinander stehen. Der Vf. untersuchte daher die Quellfähigkeit verschiedener Tone wie die von Bentonit, sauren Erden u. kaolinit. Tonen, indem 2 g der Substanz im Zustande natürlicher Trockenheit in ein kalibriertes Prüfröhr gebracht u. dest. W. zugesetzt wurde, ohne die Probe aufzuwirbeln. Die infolge Quellens allmählich entstehende Vol.-Zunahme wurde alsdann gemessen. Aus diesen Verss. ergab sich zunächst, daß das Quellen des sogen. Alkalibentonits, besonders des rosenroten sauren Bentonits, das sich zur Plastizierung eignet, größer ist als das jeder anderen Tonart. Auf diese Weise lassen sich Quellbentonite von anderen Tonarten unterscheiden. Subbentonite (saure Erden, kaolinit. Tone usw.) besitzen nur geringe Quellenergie; sie erreichen ihr größtes Quellmaß schnell, während Quellbentonite allmähliche, aber ständige Vol.-Zunahme aufweisen. (Rep. Imp. Fuel Res. Inst., Kawaguchi Nr. 15. 1—16. März 1936. [Nach engl. Ausz. ref.] PLATZMANN.)

**Reizō Isomatsu, Untersuchungen über die Plastizität keramischer Massen.** IV. *Über die Wasserstoffionenkonzentration verschiedener Tone.* (III. vgl. vorst. Ref.) Die Best. der H-Ionenkonz. ist für die Unters. der Plastizität keram. Massen u. für die Klassifizierung der Tone von Bedeutung. Der Vf. untersuchte daher Kaolintonc, sogen. saure Erden, Bentonite usw., indem diese mit dest. W. suspendiert u. nach 10 Min. dekantiert wurden, worauf der p<sub>H</sub>-Wert des W. bestimmt wurde. Hierbei ergab sich, daß kaolinit. Tone gewöhnlich neutral sind, während einige der sogen. sauren Erden alkal., die Mehrzahl aber sauer, waren. Die Alkalinität vieler Bentonite ist stärker als die verschiedener Tone; einige wenige waren aber sauer reagierend. Massen, aus denen berühmte japan. Porzellane hergestellt werden u. die als gut plast. gelten, besitzen sauren Charakter. Feinverteilte Tone sollen gute Plastizität besitzen, doch geht diese bei alkal. Charakter verloren. Da viele Bentonite alkal. reagieren u. doch plastizitätsfördernd sind, erklärt der Vf. diesen Widerspruch mit der großen Affinität der Bentonite zu W. Die Best. der H-Ionenkonz. ist für die Einteilung der Tone von Wert, obwohl unvermeidliche Ausnahmen vorhanden sind. (Rep. Imp. Fuel Res. Inst., Kawaguchi Nr. 15. 17—34. März 1936. [Nach engl. Ausz. ref.] PLATZMANN.)

**Reizō Isomatsu, Untersuchungen über die Plastizität keramischer Massen.** V. *Beziehung zwischen Mahlung und Plastizität.* I. (IV. vgl. vorst. Ref.) Im allgemeinen gelten Massen, die sehr feine Teilchen enthalten, als gut plast. Beim Mahlen haben sich hingegen mit dessen Dauer umgekehrte Wrkgg. gezeigt. Um diesen Widerspruch zu klären, hat der Vf. die mit dem Mahlen eintretenden Änderungen des p<sub>H</sub>-Wertes bestimmt, wobei er die Best. auch auf die mit den Rohstoffen in der Mühle in Berührung kommenden Teile der Mühle selbst ausdehnte. Aus Feldspaten werden danach in W. Alkalien extrahiert. Das gleiche erfolgt bei den Metallkörpern u. den Innenwandungen der Mühle. Mit wachsender Dauer der Naßmahlung nimmt die Alkalinität zu, woraus die erwähnten schädlichen Wrkgg. resultieren. Wird das in Trommelmühlen gefeinte Rohmaterial einige Tage in W. gelagert, so erreicht die Alkalinität nach wenigen Tagen ein Maximum, um dann wieder etwas zurückzugehen. Solches ist auf die Einw. der Luftkohlenensäure zurückzuführen, die leicht absorbiert wird, wenn

die Alkalinität einen gewissen Grad erreicht hat. Dieses ist einer der vielen Gründe, warum die Plastizität der Massen verbessert wird mit ihrem Altern. (Rep. Imp. Fuel Res. Inst., Kawaguchi Nr. 15. 35—45. März 1936. [Nach engl. Ausz. ref.] PLATZMANN.)

**J. F. Hyslop**, *Ein Plastizitätsdiagramm für Tone*. Die Plastizität oder Verformbarkeit von Tonen kann durch Messung der Weichheits- u. Dehnbarkeitsfaktoren einfach bestimmt werden. Beibringung von Diagrammen für verschiedene Tone u. Mischungen. (Trans. ceram. Soc. 35. 247—56. Mai 1936. Bonnybridge, Res. Lab. John G. Stein & Co. Ltd.) PLATZMANN.

**E. Tuschhoff**, *Über das Brennen und Kühlen gelber durch Eisenoxyd gefärbter Klinker aus kohlehaltigem Ton, die dabei auftretenden Porositäten und die unter gewissen Bedingungen sich zeigenden Farbveränderungen*. Gelbbrennender Klinkerton besitzt einen C-Geh. von 1—2<sup>0</sup>/<sub>0</sub>, der eine besondere Brandführung erfordert. Beschreibung der beim Klinkerbrand im Gaskammerofen aufgenommenen Brennkurve in ihren einzelnen Perioden. Durch Unters. von Ziehproben, insbesondere auf deren Porosität erlangt man Klarheit über die Veränderungen des Scherbens beim Brand. Um richtigen Endfarbton zu erzielen, ist Innehaltung einer bestimmten Abkühlzeit im Bereich von 1300—1000° notwendig. Das Aufhellen der Klinkeroberfläche beim Abkühlen beruht auf der Oxydation der sauerstoffärmeren Fe-Verbb., das Dunkeln auf einer gewissen Umlagerung der Fe-Verbb. Überbrennen ist für jeden Ton an bestimmte Temp. gebunden u. bedingt durch Feinheitszustand wie Ofenatmosphäre. Blasenbildung auf der Oberfläche, Zunahme der Porosität des Scherbens, insbesondere der offenen Poren sind diesbezügliche Erkennungsmerkmale. Die Überbrenntemp. wird erheblich durch nicht ausgebrannten C u. dadurch bedingte Red. des Scherbens herabgesetzt. Spuren C im Scherben verursachen Überbrennen u. zwar unmittelbar durch eigene Zers. u. mittelbar durch Beschleunigung des Zerfalls des Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Verschiedene Gasdurchlässigkeit beeinflusst die Färbung des Scherbens beim Abkühlen; ebenso wird verschiedene Fe-Geh. Auch die Dissoziation des Fe beeinflusst die Scherbenfarbe, während leuchtende Flamme bei oxydierend gebrannten Klinkern Verfärbungen hervorruft. (Ber. dtsh. keram. Ges. 17. 333—53. Juli 1936. Höganäs, Schweden, Höganäs-Billesholms A. G.) PLATZMANN.

**W. J. Rees**, *Buntgescheckte Silicasteine*. Gelegentlich erscheinen Silicasteine braunescheckt, Verfärbungen, die bei einem zweiten Brand verschwinden. Solche sind zurückzuführen auf Verbb. der aus dem Brennstoff mit W.-Dampf entstehenden Schwefelsäure mit dem zum Binden des Steins verwendeten Kalk. Eine Gütebeeinträchtigung erfolgt dadurch nicht. (Trans. ceram. Soc. 35. 284—85. Juni 1936.) PLATZMANN.

**L. Litinsky**, *Entwicklung feuerfester magnesiahaltiger Steine*. (Congr. Chim. ind. Bruxelles 15. II. 1153—77. 1935. — C. 1936. I. 1083.) PLATZMANN.

**P. P. Budnikow**, *Zur Frage der Herstellung hochwertiger „halbsaurer“ feuerfester Steine*. (Chem. J. Ser. B. J. angew. Chem. [russ.: Chimitscheski Shurnal. Sser. B. Shurnal prikladnoi Chimii] 7. 1153—61. 1934. — C. 1935. II. 1593.) R. K. MÜLLER.

**John D. Sullivan**, *Fortschritte in feuerfesten Materialien für Öfen*. Nachdem zunächst die für Ofensohle, Gewölbe u. Wände im einzelnen heute verwendeten Materialien diskutiert werden, bespricht der Vf. im einzelnen die im letzten Jahrzehnt neu auf den Markt gekommenen feuerfesten Materialien u. ihre spezif. Anwendung. Es wurden insbesondere behandelt: chem. gebundene u. ungebrannte Magnesitsteine, neuartige Chromitsteine, Fosterit (MgO:SiO<sub>2</sub> = 2:1), Siemensit, hochtonerdehaltige Stoffe, barytgebundene Silicasteine usw. (Min. and Metallurgy 17. 299—301. Juni 1936.) PLATZMANN.

**Léon Scheepers**, *Beitrag zur Untersuchung der Einwirkung von Kohlenoxyd auf feuerfeste Stoffe*. Die Dissoziation des CO ( $2\text{CO} \rightleftharpoons \text{CO}_2 + \text{C} + 39\text{ cal}$ ) hat häufig eine Schädigung der feuerfesten Auskleidung von Hochöfen besonders in deren innerem Teile mit einer Temp. zwischen 400 u. 900° zur Folge. Die Dissoziation wird stark aktiviert durch die Anwesenheit verschiedener Katalysatoren wie der Eisenoxyde. Es werden ein Verf. u. die Vers.-Anordnung beschrieben, an einer Reihe von Stoffen, wie SiO<sub>2</sub>, Porzellan, Kaolin, geschmolzener Tonerde, Graphit, magnet. Eisenoxyd, Bauxit, die katalyt. Wrkg. zu bestimmen. Bauxit u. natürliches Magnetit erwiesen sich als besonders aktiv. (Congr. Chim. ind. Bruxelles 15. II. 1003—11. 1935.) PLATZMANN.

**Walter Dyckerhoff**, *Gelöste und ungelöste Aufgaben der Klinkerforschung*. (Vgl. KÜHL, C. 1936. II. 673.) Vf. kommt zu der Schlussfolgerung, daß der Zementklinker ein unterhalb der Sintertemp. eingefrorenes Ungleichgewicht sei. In seiner Entgegnung

formuliert **H. Kühl** die Definition wie folgt: Der Klinker ist ein bei beginnender Abkühlung eingefrorenes Gleichgewicht. (Tonind.-Ztg. 60. 618—20. 22/6. 1936.) PLATZM.

**H. B. Wendeborn**, *Das Saugzug-Sinterverfahren und seine Anwendung in der Zementfabrikation.* (Cemento [Barcelona] 8. 131—39. Mai 1936. — C. 1935. II. 101.) R. K. MÜLLER.  
—, *Zemente aus Vertikal- und Drehöfen.* (Cemento armato. Ind. Cemento 34. 103—06. Juni 1936.) GOTTFRIED.

**Shoichiro Nagai und Tadashi Nakagawa**, *Untersuchungen über den Zusatz von Bentonit zu Portlandzement.* I. Die Analysen zweier japan. Bentonite (Fundort: Niigata Prefecture) sind mitgeteilt. Ihr Glühverlust betrug 15%, ihr Geh. an Löslichem bei der Behandlung mit 10% NaOH u. anschließend 5% HCl ca. 30%. Bentonitzusätze zum Portlandzement verlängerten meist die Bindezeit u. setzten die Festigkeiten des Mörtels herab, aber verbesserten die Verarbeitbarkeit, die mit EMLEYS Plasticimeter (A.S.T.M. Normenprobe C 6—31) bestimmt wurde. (J. Japan. ceram. Ass. 44. 385—93. Juni 1936. [Nach engl. Ausz. ref.]) ELSNER v. GRONOW.

**A. S. Pantelejew und J. M. Butt**, *Die Verarbeitung von Schiefer auf Generatorgas und Portlandzement.* Vff. berechnen die Rohstoffmengen u. -verhältnisse u. die Material- u. Wärmebilanz bei einem Verf. zur Verarbeitung von Schiefen durch Mischen mit Kohle u. Kalkstein, Brikettieren, Vergasen u. Vermahlen des Rückstandes, der als Portlandzement verwendet wird. Die Aussichten des Verf. werden günstig beurteilt. (Zement [russ.: Zement] 4. Nr. 3. 23—32. März 1936.) R. K. MÜLLER.

**W. H. Herschel und E. A. Pisapia**, *Faktoren der Verarbeitbarkeit von Portlandzementbeton.* Das Ausbreitmaß eines Betons auf dem Rütteltisch gibt nur dann befriedigende Werte für die Verarbeitbarkeit, wenn sich der Beton nicht entmischt. Als Maß für die Entmischbarkeit eines Betons kann man die Feinmörtelmenge in Prozenten der gesamten in ein 7 mm-Sieb gebrachten Betonmenge ansehen, die bei einer bestimmten Zahl von Schlägen mit dem Rütteltisch durch dieses Sieb hindurchtritt. Als Plastizitätskoeffizienten, also auch als ein Maß für die Verarbeitbarkeit eines Betons, kann man den Quotienten aus Setzmaß u. Ausbreitmaß der Frischbetone verwenden. Die Scherfestigkeit von Frischbeton wird mit dem App. von TERZAGHI bestimmt, der sonst für Bodenunters. gebraucht wird. Zwei 9 cm tiefe Holzkästen, 10 × 30 cm, deren oberer keinen Boden hat, stehen übereinander u. sind mit dem Frischbeton gefüllt, den man von oben her noch zusätzlich belasten u. pressen kann. Es wird die Kraft gemessen, die zur Verschiebung beider gefüllter Kästen gegeneinander notwendig ist. Es besteht eine lineare Abhängigkeit zwischen dem größten bei dem Druck 1 gemessenen Scherwiderstand  $S$  von dem Feinheitsmodul.  $S$  ist außerdem abhängig von der Kornform der Zuschlagstoffe, weniger jedoch vom W.-Geh. des Frischbetons. — Als Maß für die Haftfestigkeit von Beton wird die höchste Zugkraft angesehen, die beim Abheben einer Stahlplatte 28 × 28 cm, die satt auf der Betonunterlage aufliegt, aufzuwenden ist. Diese Kraft ist bei plast. angemachtem Beton guter Verarbeitbarkeit größer als bei erdfeuchtem Beton, an dem die Platte schlecht haftet. — Stellt man das Verhältnis des Ausbreitmaßes nach 2 u. 15 Schlägen des Rütteltisches in Abhängigkeit vom zunehmenden W.-Geh. der Betone dar, so erkennt man eine weitere Abhängigkeit der Verarbeitbarkeit von der Zus. Die Verarbeitbarkeit (Herabsetzung des Widerstandes gegen Scherung) wurde durch Zusatz von Diatomeenerde um 20—35% verbessert, die Best. der Haftfestigkeit erwies sich jedoch nicht als brauchbarer Beitrag zur Messung der unter dem Sammelbegriff „Verarbeitbarkeit“ zusammengefaßten Eig. der Betone. (J. amer. Concrete Inst. 7. 641 bis 658. Juni 1936.) ELSNER v. GRONOW.

**Benjamin Wilk**, *Frühhochfeste Zemente bei der Betonsteinherstellung.* Wenn man statt n. Portlandzement hochwertigen bei der Betonsteinherst. benutzt, kann man die Zementmenge um 25% verringern u. erhält etwa gleichgroße 28-Tagefestigkeiten. Die Festigzeiten nach 2—7 Tagen lagen dagegen bei hochwertigem Portlandzementbeton mit 75% Zement über denen mit n. Portlandzement erhaltenen. Für diese Unters. wurden 2 hochwertige u. 2 n. Zemente herangezogen, als Zuschlagstoffe dienten Kies- sand, Schlacke u. Asche. Die Lagerung der Probekörper geschah die ersten 3 Tage im feuchten Kasten, anschließend in n. bewegter Luft. (J. amer. Concrete Inst. 7. 673—80. Juni 1936.) ELSNER v. GRONOW.

**Carl A. Menzel**, *Untersuchungen der Hochdruckdampferhärtung von Betonplatten und Balken.* In Fortsetzung früherer Unterss. (C. 1936. I. 1682) wird der Einfluß verschiedener Zuschlagstoffe, verschiedener Abmessungen der Versuchskörper u. Dauer der Erhärtung unter Dampfdruck verglichen mit den unter n. Erhärtungs-

bedingungen erreichten Betonfestigkeiten. Unterschiede gegenüber n. Erhärtung sind vorhanden, aber nicht ins Gewicht fallend. Alle dampferhärteten Betonkörper verloren bei dieser Behandlung 35—40% des Anmachwassers, wie durch Verss. an 10 cm starken Betonplatten festgestellt wurde, die mit verschiedenen Zuschlagstoffen hergestellt worden waren. Die hellere Farbe dampferhärteter Betonwaren ist durch an der Oberfläche gebildetes  $\text{CaCO}_3$  verursacht. Wenn die Betonwaren bei der Dampferhärtung nicht Risse erhalten u. nicht Formänderungen erleiden sollen, so sind für 10 cm starke Betonschichten (30 cm starke Betonschichten) die folgenden Zeiten einzuhalten: Anheizzeit auf 177°: 5 (12) Stdn. Erhärtung bei 177°: 9 (12) Stdn. Kühlzeit: 10 (24) Stdn. Bei der Verwendung poriger Zuschlagstoffe (granulierte Schlacke, Bims) erhält man dagegen bei Dampferhärtung nur sehr schwer rissefreie Prodd. Durch Festigkeitsprüfungen nach 1 Jahr wird nachgewiesen, daß die bei der Dampferhärtung erzielte Festigkeit später nicht absinkt, sondern meist noch etwas ansteigt. (J. amer. Concrete Inst. 7. 621—40. Juni 1935.)

ELSNER v. GRONOW.

**Paul Erculisse**, *Einfluß des  $p_H$ -Wertes des Anmachwassers auf die Erhärtungsgeschwindigkeit verschiedener hydraulischer Bindemittel*. Nach den Verss. von PURDON erhält bas. Hochofenschlacke beim Anmachen mit NaOH-Lsg. ( $p_H = 13,4$ ) eine den Portlandzementen vergleichbare Erhärtungsgeschwindigkeit. Auch bei reinem  $3 \text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$  stiegen die Zugfestigkeiten plast. Mörtels erheblich an, wenn durch NaOH-Zusatz zur Anmachlsg. ihr  $p_H$ -Wert auf 12 gesteigert wurde. Mit steigendem  $p_H$ -Wert von 8 auf 12 nimmt die Löslichkeit für  $\text{Al}_2\text{O}_3$  von 0 auf 0,8 g/l zu, die für  $\text{SiO}_2$  von 4 auf über 100 g/l. Dann ist auch die Ausscheidungsgeschwindigkeit der neu gebildeten Kalkaluminat- u. -silikate umso größer, je weiter der  $p_H$ -Wert ansteigt. Aus der Abhängigkeit der Konz. der fl. Phase an  $\text{Al}_2\text{O}_3$  von ihrem Kalkgeh. wird geschlossen, daß bei der Erhärtung der Zemente wahrscheinlich nur ein einziges Kalkaluminat-hydrat  $\text{CaO} \cdot 2 \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot n \text{H}_2\text{O}$  auftreten kann (0,39 g  $\text{Al}_2\text{O}_3$ /l u. 0,31 g  $\text{CaO}$ /l). Sinkt die Kalkkonz. der fl. Phase unter 0,31 g  $\text{CaO}$ /l, so enthält der Bodenkörper außerdem noch  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , hat die fl. Phase eine höhere Kalkkonz., so enthält der Bodenkörper noch  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ . Durch Adsorption kann der Kalkgeh. des kolloidalen  $\text{Al}_2\text{O}_3$  u.  $\text{CaO} \cdot 2 \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot n \text{H}_2\text{O}$  erhöht werden. Auf das dem Al ähnliche Verh. des ihm im period. System nahestehenden B wird hingewiesen, das im Borax eine dem  $\text{CaO} \cdot 2 \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot n \text{H}_2\text{O}$  ähnliche Verb. bildet. (Congr. Chim. ind. Bruxelles 15. I. 441—48. 1935.)

ELSNER v. GRONOW.

**A. M. Turner**, *Die Art des bei gebranntem Gips verwendeten Verzögerungsmittels verursacht unklare Abbindezeitresultate*. Wenn bei Verss. mit Normalsand u. Baustellen-sand das Verzögerungsmittel im ersteren Falle bei geringen Zusätzen größere Wirksamkeit hinsichtlich der Abbindezeit aufweist als im Falle der Verwendung des Bausands, die Dinge bei höheren Zusätzen aber umgekehrt liegen, die beiden Geraden also bei der diagrammartigen Auftragung sich kreuzen, ist es erforderlich, das Abbindeverzögerungsmittel zu wechseln oder den Stuckgips erneut zu mahlen. (Rock Products 39. 54. Mai 1936.)

PLATZMANN.

—, *Die Ursache der Verwitterung blau gedämpfter Dachziegel*. Durch die gelegentlich in den „Dämpfölen“ enthaltenen asphaltartigen Verbb. werden die Poren der Außenhaut des gedämpften Ziegels unter Umständen vollständig abgedichtet. Bei eintretendem Frost hebt das sich ausdehnende Eis — aus dem im Ziegel enthaltenen W. stammend — Teile der Ziegeloberfläche ab. Auch der W.-Geh. des „Dämpföls“ kann die Ursache von Zerstörungen sein. (Ziegelwelt 67. 143—44. 9/7. 1936.)

**J. Rücker**, *Die Verwendung eines Weichheitsprüfers in der Ziegelindustrie*. Der in der Feinkeramik zur Einführung gelangte Weichheitsprüfer ist auch in der Ziegelindustrie geeignet, um die Verformbarkeit bedeutsame Steifigkeit u. die zu leistende Trockenarbeit festzustellen. (Tonind.-Ztg. 60. 718—19. 20/7. 1936.)

**C. A. Hogenfogler** und **E. A. Willis**, *Verfestigte Landstraßen*. Es ergeben sich unbefriedigende Resultate, wenn Tonböden ohne Berücksichtigung ihres Feuchtigkeitsgeh. auf ein gegebenes Maß verdichtet werden oder wenn solches bei gegebenem Feuchtigkeitsgeh. erfolgt ohne Berücksichtigung des Ausmaßes der Verdichtung. Bei niedrigen Temp. auf maximale Dichte verdichtete Böden können bei steigender Temp. weich werden infolge des aus den adsorbierten Filmen abgespaltenen W. Bei gleichem Verdichtungsgrad werden bei höheren Temp. größere Dichten erhalten; bei niedrigen Temp. muß daher zum Ausgleich eine größere Verdichtungsarbeit geleistet werden. Gut abgestufte Mischungen liefern bei gleicher Verdichtung dichtere Böden. Zusätze von gekörnten Zuschlägen verbessern die Güte des Tons infolge elektrochem. Erscheinungen, vermindern die Oberfläche per Raumeinheit u. steigern die innere Reibung

der Mischung. Als beste Bindemittel sind die kieselsäurearmen u. alkal. Tone anzusehen. Andere Tone können durch Zusatz von Schlacke, Kies u. gebrochenem Gestein verbessert werden. Beim Bau von feinkörnigem Unterbau ist die Verwendung unl. Bindestoffe, wie Portlandzement u. Bitumen besser, als die Verfestigung durch Feuchtigkeitsfilme allein anzustreben. Mischungen aus sauren u. bas. Gesteinen besitzen größeren Bindewert als die Verwendung nur bas. oder nur saurer. Durch Behandlung der Straßen mit geeigneten Chemikalien, wie NaCl oder CaCl<sub>2</sub>, wird die natürliche Bindung der Oberfläche beträchtlich verbessert. Es ist insbesondere notwendig, daß der Unterbau den an die Mischungen zu stellenden Anforderungen entspricht, während beim Oberbau Korrekturen vorgenommen werden können. Die Tatsache, daß sich Ton als Bindestoff bei Straßendecken bewährt hat, ist kein Beweis für seine Geeignetheit, wenn er ständig feucht ist u. durch eine undurchlässige Decke die Verdunstung gehemmt ist. Es müssen vielmehr stets die Quelleigg. des Bodenbindestoffs berücksichtigt werden. Es ist anzuraten, Zusätze von Elektrolyten u. Füllstoffen vorzunehmen, wenn man bei Verdichtung größerer Böden die gewünschte Dichte erreichen will oder wenn bei besseren Böden mit einem verminderten Maß der Verdichtung gearbeitet werden soll. (Publ. Roads 17. 45—65. Mai 1936. Bur. Public Roads, Div. of Tests.) PLATZMANN.

**C. A. Robbins**, *Gewöhnliches Salz beim Straßenbau und bei der Straßenunterhaltung*. Mitteilungen über die Verwendung von Kochsalz, um Landstraßen zu verfestigen, zu warten u. insbesondere im Winter vor Glatteis zu schützen. (Canad. Min. metallurg. Bull. 291. 284—88. Juli 1936. Ontario, Dept. of Highways.) PLATZMANN.

**J. G. Nordal**, *Das Polarisiermikroskop in der Keramik*. Allgemeine Erörterung der Bedeutung des Polarisationsmikroskops für die verschiedenen Zweige der Keramik. (J. Canad. ceram. Soc. 5. 17—19. 1936.) PLATZMANN.

**E. E. Howe**, *Die Verwendung des Mikroskops in der Porzellanemallierindustrie*. I. Zunächst werden die Verf., das Muster unter dem Mikroskop zu betrachten, behandelt, dann die Herrichtung der Probe durch Abschleifen u. Polieren. Besprechung der Metallographie des Eisenblechs u. von Gußeisen. Eine weitere Abhandlung soll die Verwendung des Mikroskops bei der Unters. der eigentlichen Emails zeigen. (Better Enamel 7. Nr. 6. 13. Juni 1936. Lusterlite Lab.) PLATZMANN.

**A. E. R. Westman**, *Die Verdichtung von Teilchen. Empirische Gleichungen für mittlere Durchmesserhältnisse*. Es wird eine empir. Gleichung abgeleitet, die verwendet werden kann, um die Verdichtungscharakteristika von Systemen aus Mischungen von Teilchen zweier verschiedener Größen darzustellen. (J. Amer. ceram. Soc. 19. 127—29. Mai 1936. Toronto, Ontario, Ontario Res. Foundation.) PLATZMANN.

**C. R. Amberg**, *Korngrößenbestimmung mit Blutkörperzähler*. Der Vf. beschreibt ein schnelles mkr. Verf. zur Best. der mittleren Korngröße von gemahlenden Stoffen, die ein Maschensieb von 200 per Quadratzoll passieren. Das Verf. ist eine Anwendung der Blutkörperchenzählzelle. (J. Amer. ceram. Soc. 19. 207—08. Juli 1936. New York State College of Ceramics.) PLATZMANN.

**E. Rengade**, *Die Normenproben für Zement*. In 4 amtlichen u. 3 Industrielaboratorien wurden die Normenfestigkeiten von 3 Zementmarken bestimmt u. miteinander verglichen. Die Temp. der Erhärtung, das Zusammensacken des Mörtels in den Formen nach dem Einschlagen u. der Feuchtigkeitsgeh. der Luft während der ersten 24 Stdn. der Erhärtung scheinen von besonderem Einfluß auf die erzielten Festigkeitswerte zu sein. (Congr. Chim. ind. Bruxelles 15. I. 6—13. 1935.) GRON.

**H. Mc Larmour, Eugene Mc Master und Otto C. Frei**, *Eine Schnellbestimmung der Sulfatbeständigkeit von Portlandzementen*. Zwecks Abkürzung der bei 20° notwendigen langen Einw.-Zeiten aggressiver Wässer auf Zementmörtel zur Ermittlung der Sulfatbeständigkeit läßt man diese zweckmäßig bei erhöhter Temp. einwirken. Durch Vorverss. wird festgestellt, daß bei 4 Zementen mit C<sub>3</sub>A-Gehh. von 0,5—14% u. C<sub>4</sub>AF-Gehh. von 17,3—7,2% die Festigkeiten nicht merklich verändert wurden, wenn vom 14. Tag der Wasserlagerung an jede Woche eine einmalige 24-std. Exposition bei 20° eingeschaltet wurde. 1: 3-Mörtel mit einem W.-Zementfaktor  $w = 0,9$  lagern bei der Schnellprüfung auf Sulfatbeständigkeit in 5% Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>-Lsg. die ersten 14 Tage bei 21°, anschließend 24 Stdn. bei 20°, dann 6 Tage bei 21°, anschließend wieder 24 Stdn. bei 20° u. so fort. Ein Vergleich von 8 verschiedenen Zementen, deren Mahlfineinheit auf eine spez. Oberfläche von 1490—2080 qcm/g abgestimmt war, lehrt, daß sich der Zement mit 0,5% C<sub>3</sub>A + 17,3% C<sub>4</sub>AF am günstigsten verhielt. Seine Festigkeit lag bei Lagerung in Sulfatwasser sogar noch etwas über der nach einer Lagerung in reinem W. ermittelten. Bei C<sub>3</sub>A-Gehh. der Zemente bis zu 5% wurden in allen

Fällen noch gute Festigkeiten beobachtet. Eine beträchtliche Steigerung der Sulfatbeständigkeit wird nachgewiesen, wenn CO<sub>2</sub> Zutritt hat. Daher wird zwecks Erzielung vergleichbarer Resultate bei der Ausübung der vorgeschlagenen Schnellprüfung Ausschluß von CO<sub>2</sub> empfohlen. (Rock Products 39. Nr. 6. 46—48. Juni 1936.) GRON.

**Thermal Syndicate Ltd. und Alan Julian Maddock**, Northumberland, *Zerlegung des Lichtes in besondere Wellenlängen*, indem metall. Sn oder dessen Verb. zu geschmolzenem Quarz oder irgendeinem Glas zugesetzt werden. Je nach der Menge des zugesetzten Sn u. der Glasplattenstärke werden Lichtstrahlen zwischen 2700 u. 2900 Å Wellenlänge absorbiert. (E. P. 445 592 vom 31/12. 1934, ausg. 14/5. 1936.)

KARMAUS.

**Martha Fischer, Hellmuth Fischer und Martin Fischer**, in **Glaswerk Gust. Fischer**, Ilmenau i. Thür., *Herstellung einer grünes Licht ausstrahlenden Leuchtröhre*, indem die innere Seite der aus Überfangglas bestehenden Glasröhre aus einem lumineszierenden gelben Uranglas u. die äußere aus einem kanariengelben oder bernsteinfarbigen lumineszierenden Glas hergestellt ist. Von einer solchen Glasröhre werden die blauen Strahlen der im Innern der Röhre befindlichen, blaues Licht ausstrahlenden Metalldämpfe, z. B. Hg, absorbiert. (E. P. 446 615 vom 20/8. 1935, ausg. 28/5. 1936.)

KARMAUS.

**Duraloy Co.**, Pittsburgh, Pa., übert. von: **Oliver K. Carpenter**, New Cumberland, W. Va., V. St. A., *Werkstoff für mit geschmolzenem Glas in Berührung kommende Teile*, der aus 16—20% Cr, 1—2% C u. 78—83% Fe besteht. (A. P. 2 035 364 vom 25/1. 1934, ausg. 24/3. 1936.)

KARMAUS.

**Otto Graf**, Untersuchungen mit Geräten für die Verdichtung v. Straßenbeton. Berlin: Zementverl. 1936. (18 S.) gr. 8° = Schriftenreihe d. Forschungsges. f. d. Straßenwesen. H. 1. M. 1.20.

**Curt Reinhard Platzmann**, Fortschritte der Zementforschung 1935. Berlin: Zementverl. 1936. (28 S.) 8°. M. 1.60.

## VII. Agrikulturchemie. Schädlingsbekämpfung.

**O. Engels**, *Die Einteilung der künstlichen Düngemittel nach ihrer physiologischen Einwirkung auf den Boden und erstrebenswerte Ziele hinsichtlich der Verbesserung derselben*. Einteilung der Düngemittel nach ihrer physiol. Wrkg. bzw. nach **KAPPEN** (C. 1935. II. 3283) in bodenverschlechternde, -erhaltende u. -verbessernde. Vorschläge zur Verbesserung der Düngemittel in dem Sinne, mit allen Mitteln der Bodenversauerung entgegenzutreten. (Kunstdünger u. Leim 33. 98—102. 142—44. 166—68. Juni 1936. Speyer a. Rh.)

LUTHER.

**T. D. Koritzkaja**, *Bedeutung der Vereinigung verschiedener Nährstoffe in einem einzigen Düngerkorn*. Über die Wrkg. verschiedener Düngereintragungsverf. auf die Entw. der Wurzeln u. der oberird. Pflanzenmasse, untersucht an Hafer. (Volkskommissariat Schwer-Ind. USSR. Arb. wiss. Inst. Düngemittel Insektfungicide [russ.] 126. 150—54. 1935.)

SCHÖNFELD.

**K. Rackmann**, *Über Beziehungen zwischen Pflanzenwachstum, Boden und Nährstoffverhältnis in der Düngung*. III. (II. vgl. C. 1936. I. 3202.) Ein Vers. zu Knaulgras ergab, daß die Nährstoffe im Nitrophoska genau so gut wirkten wie die der Einzeldüngung (Leunasalpeter, Superphosphat u. hochprozentige K-Salze). Eine P- u. K-Zugabe über den Geh. an diesen Nährstoffen im Nitrophoska hinaus steigerte die Erträge nicht. P u. K, im Nitrophoska zur Hälfte als Kopfdüngung gegeben, kamen ebenso gut zur Wrkg. wie die vor der Aussaat in den Boden gebrachten Nährstoffe. (Z. Pflanzenernährg. Düng. Bodenkunde. 44. 307—09. 1936. Limburgerhof, Landw. Vers.-Stat. der I. G. Farbenind.-A.-G.)

LUTHER.

**Alfred Åslander**, *Bodenextrakt als Nährlösung für höhere Pflanzen*. Bei Gefäßverss. zeigten sich die Vers.-Pflanzen (Gerste) sehr befähigt, die sauren Extrakte zu neutralisieren, so daß der Anbau nicht unter voll konstanten Rk.-Bedingungen durchgeführt werden konnte. Extrakt von Mineral- u. verwesten Humusböden hatte oft eine stimulierende Wrkg. auf das Wachstum, u. zwar unabhängig davon, ob er stark sauer oder neutral war. Diese Wrkg. war scheinbar mehr physikal. Natur u. den auf den Pflanzenwurzeln ausgefallenen Humusstoffen zuzuschreiben, aber kein Beweis dafür, daß die Pflanzen l. organ. Verb. aus dem Extrakt aufgenommen hatten. Extrakt

von wachsendem Torfmoos (Sphagnum), unverwesten Waldtorf u. Rohhumus war infolge Anwesenheit von für Gerste schädlichen Verbb. deutlich giftig. Neutralisation von Rohhumusextrakt setzte seine Giftigkeit etwas herab; dasselbe trat bei längerer Aufbewahrung ein, wobei sich im Extrakt Schimmelpilze entwickelten, die vielleicht die schädlichen Verbb. zers. hatten. (Z. Pflanzenernährg. Düng. Bodenkunde 44. 282 bis 306. 1936. Schwed. Zentralanstalt, Chem. Abt.) LUTHER.

\* **K. Nehring** und **H. Möbius**, *Über die Wirkung von Stoffen östrogenen Natur auf das Pflanzenwachstum*. Der Geh. gewöhnlicher Jauche an östrogenen Stoffen betrug durchschnittlich 1000—1500, der von Jauche tragender Stuten 100000—200000 u. der von Stallmist 500 M.-E. je Liter bzw. kg. Bei längerem Stehen ging der Geh. in der Jauche allmählich zurück. Vegetationsverss. mit Blumen u. landwirtschaftlichen Nutzpflanzen hatten recht wechselnde Ergebnisse. Die Wrkg. — bei den landwirtschaftlichen Nutzpflanzen Mehrerträge von 10—20% — blieb stets hinter der von **SCHOELLER** u. **GOEBEL** (C. 1935. II. 1392 u. früher) beobachteten zurück. Nicht nur die hormonhaltigen, sondern auch die inakt. Präparate übten verschiedentlich eine deutliche Wrkg. aus, vor allem die Cholsäure; bei ersteren trat aber öfters eine Wrkg. ein als bei letzteren. Das aus Harn tragender Stuten selbst hergestellte Präparat brachte vielfach günstigere Ergebnisse als die kristallisierten Prodd. In 3 Feldverss. mit Hackfrüchten trat keine Wrkg. der verschiedenen Präparate ein. Bei den positiven Ergebnissen handelte es sich sicher nicht um eine besondere Einw. des Follikelhormons auf die Entw. der Blütenorgane, sondern um eine allgemeine Reizwrkg., durch die die ganze vegetative Entw. u. damit auch die Entw. der Blüten begünstigt werden konnte. Die Ansicht, daß den Stoffen östrogenen Natur eine besondere Bedeutung für die Wrkg. einer Stallmist- oder Jauchegabe zukommt, wird abgelehnt, da die hier vorkommenden Mengen viel zu gering sind, um besondere Wrkkg. zu erreichen. (Z. Pflanzenernährg. Düng. Bodenkunde 44. 95—140. 1936. Königsberg i. Pr., Univ., Agrik.-chem. Inst.) LUTHER.

**Carl W. Correns** und **F. K. Schlünz**, *Mineralogische Untersuchung dreier mecklenburgischer Böden*. Mkr. u. röntgenograph. Unters. der verschiedenen Korngrößenklassen. Die S-Werte nach **VAGELER** nahmen mit steigendem Montmorillonitgeh. zu. Die **NEUBAUER**-Werte nahmen zu mit zunehmender Menge an K-Mineralien in den feinsten Fraktionen. Die Übereinstimmung der mineralog. Unters. mit der agrilkulturchem. war sehr gut. (Z. Pflanzenernährg. Düng. Bodenkunde 44. 316—26. 1936. Rostock, Univ., Mineralog.-Geolog. Inst.) LUTHER.

**Václav Novák** und **Pavel Hrubeš**, *Eine Studie der Beziehungen zwischen Konsistenz und Textur der Böden*. I. *Beziehung der Textur zur Festigkeit der Böden in trockener, kompakter Struktur*. Es wurde die Abhängigkeit der Bodenfestigkeit in kompakter Struktur, welche nach Trocknen bei 105° durch Spalten festgestellt wurde, vom Geh. an physikal. Ton (Durchmesser < 0,002 mm) u. Tonteilchen (< 0,015 mm) geprüft. Wird der Tongeh. der Böden mit ihrer Festigkeit ohne Rücksicht auf ihren CaCO<sub>3</sub>- u. Humusgeh. verglichen, so steigt zwar die Festigkeit mit dem Tongeh., aber die Abhängigkeit ist wenig ausgeprägt. Werden die Böden nach Ton- u. Humusgeh. gruppiert, dann erscheint die Abhängigkeit zwischen Textur u. Festigkeit klarer. Die Quotienten zwischen dem Geh. an Tonteilchen u. Festigkeit ( $P/J$ ) u. zwischen physikal. Ton u. Festigkeit ( $P/F$ ) wurden für die verschiedenen Bodengruppen berechnet. Der durchschnittliche Wert von  $P/J$  betrug 1,44, von  $P/F$  2,404. CaCO<sub>3</sub> wirkt auf die Festigkeit in trockenem Zustande, besonders bei humosen Böden ziemlich stark ein. (Sbornik českoslov. Akad. Zemědělské 11. 151—59. 1936. Brünn [Brno], Landwirtschaftl. Hochschule.) SCHÖNFELD.

**Pavel Hrubeš**, *Volumenänderungen der Bodenteile nach der Austrocknung*. Der Grad der kub. Kontraktion bei Böden in kompakter Struktur nach dem Austrocknen bei 105° schwankte zwischen 2,25—37,32%. Die Kontraktion steht in Beziehung zur Dispersionszus. der Böden u. steigt mit zunehmender Dispersität. (Sbornik českoslov. Akad. Zemědělské 11. 196—200. 1936. Brünn [Brno], Landwirtschaftl. Hochschule.) SCHÖNF.

**W. L. Powers** und **W. B. Bollen**, *Chemische und biologische Natur gewisser Waldböden*. Vff. fanden höchste Werte für W.-Absorption (Kolloidalität) u. Basenaustauschfähigkeit u. höchsten Geh. an Mikro- u. Makroorganismen bei einem Geh. von ca. 75% organ. Substanz. Die Waldböden von Pennsylvania sind saurer u. austauschschwächer als die von Pacific-Nordwest. (Soil Sci. 40. 321—27. 1935.) GRIMME.

**Br. Takee**, *Chemische Besonderheiten des Moorbodens*. Moorboden, insbesondere stark saure Hochmoore, üben bei längerer Dauer auf tier. Gewebe Wrkkg. aus, die

dem Vorgang des Gerbens bei der Lederbereitung sehr ähnlich scheinen, so daß es nicht ausgeschlossen schien, daß im Hochmoor auch gerbstoffähnliche Stoffe vorhanden sind, die auf dem Moor heimischen Pflanzen entstammen. Die Unters. eines Moostorfs ergab einen Geh. von 0,02% Gerbsäure u. die auf dem Hochmoor häufige Pflanze *Myrica Gale* L. enthielt in der Rinde der stärkeren Zweige 3,53%, in der Rinde der schwächeren Zweige 2,00% u. in den Blütenknospen 3,26% Gerbsäure. Die Bldg. von freiem S durch Oxydation von H<sub>2</sub>S, der in unentwässerten Mooren durch bakterielle Vorgänge gebildet wird, ist unwahrscheinlich, dagegen scheidet die im Moor vorkommende Schwefelbakterie *Beggiotoa alba* bei Ggw. von H<sub>2</sub>S in ihren Zellen S-Körnchen aus; in einer Probe von *Beggiotoa* wurde ein S-Geh. von 21,20% ermittelt. FeS<sub>2</sub> findet sich meist in Form des Markasits, seltener in der des Pyrits in tieferen, von der Luft abgeschlossenen Schichten der Niederungsmoore u. im mineral. Untergrund. Durch Kultivierungsmaßnahmen an die Oberfläche gebracht, werden sie durch den Luft-O<sub>2</sub> zu FeSO<sub>4</sub> u. freier H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> oxydiert, wodurch bei Fehlen bas. Stoffe in der Oberschicht starke Schädigungen des Pflanzenwuchses auftreten. Vergleichende Verss. der Oxydation von gepulvertem Markasit u. einem FeS<sub>2</sub>-halt. Moorboden mit H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> lieferten Werte, die darauf schließen lassen, daß die Zersetzlichkeit des FeS<sub>2</sub> in beiden Fällen annähernd gleich ist; im Gegensatz zum Markasit ist jedoch Pyrit wesentlich schwerer zersetzlich. (Chemiker-Ztg. 60. 593. 11/7. 1936. Bremen.)

SCHICKE.

**V. Rodt**, Was ist „Bodensäure“ und „Moorsäure“. Kurze Zusammenfassung der Ursachen der starken Beschädigungen an Betonbauwerken, die sich in Tief- bzw. Hochmooren befanden. Während in ersterem Falle der Geh. an FeS<sub>2</sub> u. dessen Oxydation zu schwefelsauren Fe-Salzen u. auch zu freier H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> für die Schädigungen verantwortlich ist, beruht die Wrkg. in letzterem Falle auf den Humusstoffen oder Huminsäuren, die bekanntlich aus Salzen den Basenanteil zu adsorbieren vermögen, wobei freie Mineralsäure gebildet wird; es erfolgt also ein Herauslösen von Kalk aus der Zementsubstanz durch die Austauschsäure, wodurch die Zementanteile aus dem Beton ausgelaugt werden. Zur Beurteilung des Betonangriffes wendet man ein vom eidgenöss. Materialprüfungsamt in Zürich ausgearbeitetes Verf. an, daß auf der Messung der durch diese Huminsubstanzen aus Neutralsalzen freigemachten Säure beruht. (Chemiker-Ztg. 60. 593. 18/7. 1936. Berlin-Dahlem.)

SCHICKE.

**E. A. Mitscherlich** und **H. Beutelspacher**, Ein Bohrgerät zur volumetrischen Entnahme von Bodenproben aus beliebiger Tiefe. (Z. Pflanzenernährg. Düng. Bodenkunde 44. 310—15. 1936. Königsberg i. Pr.)

LUTHER.

**L. Meyer** und **U. v. Rönnekampff**, Neuer Apparat und Methode zur automatischen Durchführung der Krümelanalyse nach Tjulin und Vorschläge zur Bestimmung des Krümelanteils, der Krümelgrößen und der Krümelfähigkeit des Bodens. Einzelheiten im Original. (Z. Pflanzenernährg. Düng. Bodenkunde 43. 268—80. 1936. Hohenheim, Pflanzenernährg.-Inst. der Landw. Hochsch.)

LUTHER.

**A. v. Nostitz**, Zur Methodik der Sieb- und Spülanalyse des Bodens. (Z. Pflanzenernährg. Düng. Bodenkunde 44. 256—64. 1936. München, Techn. Hochsch.)

LUTHER.

**S. Riccardo**, **G. Gesuè**, **M. Stanganelli** und **Tsu Kao Wang**, Direkte mikroskopische und bakteriologische Bodenuntersuchung. Die direkte Färbemethode von COUN-WINOGRADSKY der Bodenmikroorganismen gibt ein gutes Bild der Bodenmikroflora u. auch teilweise der Mikrofauna. Näheres im Original. (Soil Sci. 41. 53 bis 66. Jan. 1936. Portici [Italien].)

GRIMME.

**F. L. Ashton**, Selen als Katalysator bei der bei Boden- und Grasanalysen angewendeten Kjeldahlmethode. Vergleichende N-Best. mit Se u. CuSO<sub>4</sub> als Katalysator ergaben übereinstimmende Werte, jedoch bewirkte Se eine erhebliche Abkürzung des Aufschlusses. Die ULSCHSche Methode der Nitratbest. ergab bei Böden gute Werte. (J. agric. Sci. 26. 239—48. April 1936. Bracknell [Berks.].)

GRIMME.

**G. v. Doby**, Versuche zur physiologisch-chemischen Bestimmung des pflanzenlöslichen Bodennickstoffs („Stickstoffzahl“). Die „Stickstoffzahl“ Nn (Nitrogen-Numerus) ergibt sich aus dem Verhältnis zwischen dem 100-fachen Werte der Invertasekonz. N-frei ernährter (If<sub>N</sub>) zu dem mit N ernährter Roggenkeimpflanzen (If<sub>T</sub>). Da die Invertasekonz. eine gerade Funktion der N-Ernährung darstellt, drückt Nn aus, welches prozentuale Verhältnis zwischen dem nützlichen zu jenem idealen N-Geh. besteht, bei dem der Boden als damit reich versorgt anzusprechen wäre. Nn ist also (100·If<sub>N</sub>)/If<sub>T</sub>. Nach den bisherigen Erfahrungen bedeuten: Nn < 50 = N-Bedürfnis des Bodens groß, N-Zustand des Bodens arm, 50—70 = beide Male mittelmäßig,

>70 = nicht vorhanden, bzw. genügend. Da Nn sich aus 2 Vergleichsbestst. ergibt, gibt sie zugleich an, wieviel N zur Vollernährung noch fehlt. Einzelheiten über das Verf. u. Vergleiche mit MITSCHERLICH- u. Freilandverss. im Original. (Z. Pflanzenernährg. Düng. Bodenkunde 44. 265—82. 1936. Budapest, Agrik.-chem. Univ.-Inst.) LUTHER.

**Sharples Solvents Corp.**, Philadelphia, übert. von: **Philip Triest**, Sharples, Merion, Pa., V. St. A., *Schützen pflanzlicher Stoffe* einschließlich Pflanzen, Büsche, Bäume, Früchte u. Blumen gegen tier. Schädlinge durch Anwendung von Trialkylaminen besonders von *Triamylamin*, die zweckmäßig mittels  $\text{NH}_3$  aus den entsprechenden Chloriden herzustellen sind, in wss. Lsg. oder Ölemulsion. (A. P. 2 019 275 vom 17/7. 1931, ausg. 29/10. 1935.) GRÄGER.

**Atmospheric Nitrogen Corp.**, New York, übert. von: **Frank J. De Rewal**, Camillus, N. Y., V. St. A., *Insekticid*, bestehend aus der Additionsverb. von *Hexamethylenetetramin* u. einer Cr-, Pb- oder Cu-Verb., wie  $\text{CrO}_3$ ,  $\text{CuSO}_4$  oder  $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$  Z. B. ist  $3(\text{CH}_2)_6\text{N}_4 \cdot 2\text{CrO}_3$  in Pulverform mit inerten Streckmitteln gemischt anwendbar. (A. P. 2 019 121 vom 30/7. 1931, ausg. 29/10. 1935.) GRÄGER.

**Maxwell O. Johnson**, Wahiawa, Territory of Hawaii, V. St. A., *Insekticides Spritzmittel*, bestehend aus einer wss. Emulsion, die Fe-Salze, wie  $\text{FeSO}_4$ , eine kolloidale Erde, wie Ton, u. ein gereinigtes Mineralöl enthält. Diese Emulsion ist bis zum Verspritzen haltbar u. bricht bei dem Spritzvorgang. Sie verursacht keine Blattverbrennungen. (A. P. 2 013 272 vom 24/2. 1932, ausg. 3/9. 1935.) GRÄGER.

**Hubert Martin**, The scientific principles of plant protection, with special reference to chemical control. 2nd ed. New York: Longmans 1936. (391 S.) 8°. 8.00.

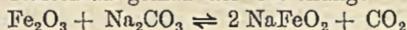
## VIII. Metallurgie. Metallographie. Metallverarbeitung.

**T. L. Joseph**, *Porosität, Reduzierbarkeit und Zerkleinerung von Eisenerzen*. Ausgehend von der bekannten Erscheinung, daß sich dichte Erze im Hochofen besonders schwer reduzieren lassen, wird versucht, die Zusammenhänge zwischen Porosität, Reduzierbarkeit u. Stückgröße des Erzes quantitativ zu erfassen. Als Vers.-Material dienen Hämatit- u. Brauneisenerze verschiedenster physikal. Eigg. Die Porosität wird definiert durch die Formel:  $100 - (\text{scheinbare D.} / \text{wahre D.} \times 100)$ , wo die scheinbare D. ermittelt wird durch das Gewicht einer durch eine Erzprobe verdrängten Hg-Menge, während die wahre D. nach der Pyknometermethode gefunden wird. Das Material wird für diese Bestst. 12 Stdn. lang auf ca.  $450^\circ$  erhitzt. Die Red.-Verss. werden durch Überleiten von gereinigtem  $\text{H}_2$  über getrocknete u. entwässerte Proben bei  $800^\circ$  vorgenommen. Die Reduzierbarkeit wird dargestellt als die Reziproke der Zeit, die für eine 90%ige Red. erforderlich ist. Es wird eine direkte Abhängigkeit der Reduzierbarkeit von der Porosität ermittelt. Es wird gezeigt, daß innerhalb gewisser Bereiche der Porosität durch diese Beziehung die günstigste Stückgröße des Erzes gegeben ist. (Metals Technol. 3. Nr. 2. Techn. Publ. 688. 1—19. Febr. 1936.) REIF.

**W. F. Holbrook** und **T. L. Joseph**, *Vergleich der entschwefelnden Wirkung von Hochofenschlacken*. Vff. setzen sich zum Ziel, die entschwefelnde Wrkg. der in der Hochofenpraxis anzutreffenden Schlacken miteinander zu vergleichen. Die Schlackenzuss. betragen 30—50%  $\text{SiO}_2$ , 5—25%  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , 35—55%  $\text{CaO}$  u. 0, 5 u. 10%  $\text{MgO}$ . Verss., das Durchfallen von Metalltropfen durch eine Schlackenschicht u. die dabei eventuell stattfindende Entschwefelung experimentell zu verfolgen, schlagen fehl. Es werden deshalb kleine Proben von 5 g Metall mit 0,8% S u. 12 g Schlacke in Kohlentiegeln im Induktionsofen 30 Min. lang auf  $1500^\circ$  erhitzt. Es wird an Hand von Schwefelabzügen nachgewiesen, daß die Entschwefelung an der Berührungsfläche Bad-Schlacke stattfindet u. daß durch das im Verlaufe der Rk. gemäß den Gleichungen  $\text{FeS} + \text{CaO} \rightarrow \text{FeO} + \text{CaS}$  u.  $\text{FeO} + \text{C} \rightarrow \text{FeO} + \text{CO}$  entstehende CO Metalltröpfchen in die Schlacke hineingewirbelt werden u. somit die Entschwefelung unterstützt wird. Um die entschwefelnde Wrkg. der verschiedenen Schlacken miteinander vergleichen zu können, wird das Verhältnis (S)/[S] am Ende eines jeden Vers. berechnet. Es wird gezeigt, daß keine einfache Beziehung besteht zwischen Entschwefelung u. Basizität, letztere definiert durch das Verhältnis  $\text{CaO} + \text{MgO} / \text{SiO}_2 + \text{Al}_2\text{O}_3$ . Jedes Oxyd hat seinen besonderen Einfluß auf die Entschwefelung. Während in sauren

Schlacken MgO nicht vorteilhaft ist, unterstützt es in bas. Schlacken die Entschwefelung außerordentlich. (Metals Technol. 3. Nr. 2. Techn. Publ. 690. 1—19. Febr. 1936.) REIF.

**J. Széki und A. Romwalter, Aufschließ- und Reduktionsversuche mit eisenreichen Bauxiten.** Die ungarländ. Bauxite sind meist reich an Eisen. Der Mangel an hochwertigen Eisenerzen stellt daher die Forderung auf, den Aluminium führenden Anteil des Bauxits abzutrennen, aus dem als Nebenprod. anfallenden Eisenerz der Eisenbedarf Ungarns zu decken, während der aluminiumreiche Anteil für die Ausfuhr dienstbar gemacht werden könnte. Die Bauxite enthalten aber die Eisen u. Aluminium führenden Bestandteile in kolloidaler Verteilung, so daß eine magnet. Trennung derselben nicht möglich ist. Reduziert man nämlich ein solches Erzpulver mit Holzkohlepulver, so nimmt ein Magnet das trockene Red.-Prod. fast restlos an sich, ohne beim Klopfen den unmagnet. Teil wieder abzugeben. Beim Rühren des in W. aufgeschlämmten Red.-Prod. dagegen nimmt der Magnet fast nichts an sich. Das Red.-Prod. enthält also wohl innerhalb kolloidaler Teilchen sowohl stark magnet., wie auch Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Moleküle. Diese kolloidalen Teilchen des Gemisches haften im trockenen Zustande leicht am Magneten, werden aber durch W. wegen der außerordentlich großen Oberfläche u. Reibung immer leicht wieder abgespült. Die Trennung durch einen reduzierenden Sodaufschluß mit hinreichendem Kohlezusatz scheint aber auch wirtschaftlich möglich, weil hier in einem einzigen Vorgang Eisenschwamm neben Aluminiumoxyd ausgebracht wird. Magnet. Separationsvers. bleiben auch bei dem mit Kohle reduzierten Erz ergebnislos. Es wird gezeigt, daß bei diesem Aufschluß gemäß der Gleichung:



das Gleichgewicht nach links verschoben ist, so daß keine Soda für den Eisengeh. des Erzes gebraucht wird. (Mitt. berg-hüttenmänn. Abt. kgl. ung. Palatin-Joseph-Univ. Sopron 7. 42—51. 1935. [Orig.: dtsh.]) REIF.

**W. Liesegang, Messungen am Hochofen.** Allgemeines. Eine Skizze gibt eine Übersicht über die Lage der Meßstellen an Winderhitzern u. Hochofen. Der Nutzen einer Meßanlage ist abhängig von der Wahl der Meßstellen u. der Ausführung der Montage. Die großen Entfernungen lassen Meßgeräte mit elektr. Grundlage bzw. solche, deren Meßergebnisse eine elektr. Übertragung zulassen, zweckmäßig erscheinen. — I. Winderhitzer. Die Messungen dienen zur Überwachung der wirtschaftlichen Heizgasausnutzung bzw. der Erhaltung des Winderhitzerfutters. Es werden diskutiert die Messungen der Heizgasmenge, der Kuppeltemp. mittels Thermoelementen bzw. Gesamtstrahlungs-pyrometer u. die Abgasanalyse nach chem. u. physikal. Methoden. Dann werden Hinweise für die Ausgestaltung der Meßtafel u. des Meßraumes für Winderhitzer gegeben u. ein Entwurf einer Meßtafel. — II. Hochofen. Es werden behandelt: die Zählung der Gichten u. Anbringung der Sonden; dann wird auf die Bedeutung der Messung der Windtemp. in der Ofenringleitung hingewiesen, ihre Durchführung diskutiert u. eine einfache selbsttätige Regelung der Heißwindtemp. kurz beschrieben. Darauf werden die Gichtgaszus. u. ihre chem. u. physikal. Unters.-Methoden besprochen. Es wird auf die Notwendigkeit der Verb. von Alarmgeräten mit den Unters.-App. hingewiesen. — III. Elektr. Gichtgasreinigung. Es werden nur Messungen an Elektrofiltern kurz behandelt. Eine Skizze gibt eine Übersicht über die Meßstellen. Erforderlich sind Mengen-, Temp., Druck- u. Feuchtigkeitsmesser. Gute Reinigung ist bei Temp. von 40—80° gegeben, u. bei einer Feuchtigkeit von 40—140 g/N cbm je nach Temp. (ATM. Arch. techn. Mess. 5. T 5—T 7. 6 Seiten. [V 8221-2.] 31/1. 1936.) REIF.

**W. Liesegang, Messungen am Siemens-Martin-Ofen.** Es wird eine Skizze der Meßstellen u. eine Tabelle der notwendigen Instrumente u. ihres Meßbereiches gegeben, die Bedeutung der Messungen wird dargelegt u. die Aufgaben einer Meßanlage werden umrissen. Sodann wird eine Apparatur zur Messung der Temp. im Herdraum beschrieben. Danach werden die Temp.-Messungen in den Regenerativkammern mittels Thermoelement u. Gesamtstrahlungs-pyrometer diskutiert. Auf die Notwendigkeit der Druck- u. Zugmessungen wird hingewiesen u. ihre Durchführung mit Glasrohrmanometer, Tauchergeräten u. Ringwaage besprochen. Die Möglichkeit der selbsttätigen Druckregelung wird erwähnt. Die Beurteilung der Verbrennung kann erfolgen entweder durch Best. der Gas- u. Luftmengen vor Eintritt in den Ofen, oder durch die Abgasanalyse. Beide Verff. werden hinsichtlich ihrer techn. Durchführung u. ihrer Vorteile u. Nachteile diskutiert. Es wird darauf hingewiesen, daß die Betriebssicherheit der Anlage ausschlaggebend ist. Zuletzt wird ein Entwurf für eine Meßtafel gegeben. (ATM. Arch. techn. Mess. 5. T 165—T 166. 4 Seiten. [V 8221-5.] 31/12. 1935.) REIF.

**Ewald Dobinsky und Heinrich Hanemann**, *Einfluß von Wärmebehandlungen zwischen  $A_1$  und  $A_3$  auf Gefüge und Kerbschlagzähigkeit kohlenstoffarmen Flußstahls*. Untersucher Werkstoff: Walzstäbe von 10 bzw. 11 mm Durchmesser aus Thomasstahl mit 0,26% C, 0,01 bzw. 0,02% Si, 0,79% Mn, 0,05% P, 0,029 bzw. 0,028% S, 0,02 bzw. 0,06% Cr u. 0,35 bzw. 0,30% Cu;  $A_1 = 735^\circ$ ,  $A_2 = 675^\circ$ ,  $A_3 = 870^\circ$ ,  $A_4 = 830^\circ$ . Ergebnis: Durch Glühbehandlungen zwischen der  $A_1$ - u.  $A_3$ -Temp. kann die Kerbschlagzähigkeit über den durch Normalglühen erreichbaren Wert hinaus verbessert werden. Die Verbesserung wird durch eine Auflockerung oder Zerteilung des Perlits hervorgerufen. Die getrennte Ermittlung der Einflüsse der Korngröße u. der Perlitausbildung auf die Kerbschlagzähigkeit ergab, daß die Kerbschlagzähigkeit nur von der Perlitausbildung u. -verteilung im Gefüge abhängt. Ein Einfluß der Korngröße war nicht erkennbar. Der Bruch der Kerbschlagproben von Stahl beginnt nur in der Hochlage im Kerbgrund, im Steilabfall u. in der Tiefelage dagegen in den unter dem Kerbgrund gelegenen tieferen Schichten. (Arch. Eisenhüttenwes. 9. 359—66. Jan. 1936. Berlin, Techn. Hochsch., Inst. f. Metallkunde.)

HABEL.

**Heinrich Cornelius und Hans Esser**, *Stickstoffgehalt und Gefügeanomalität der Sintercarbonylstähle*. Die untersuchten Sintercarbonylstähle enthielten 0—1,7% C, kein P, Cu oder Al, ganz geringe Mengen Si, Mn, S u. O<sub>2</sub>, jedoch 0,01—0,021% N<sub>2</sub>. Vff. erklären diesen hohen N<sub>2</sub>-Geh. damit, daß das bei der Zers. von Fe-Carbonyl entstehende sehr feine Pulver N<sub>2</sub> adsorbiert, zumal wenn bei der Herst. von C-armem Fe dem Fe-Carbonyldampf NH<sub>3</sub> zugesetzt wird. Der N<sub>2</sub> beeinflusst im Sintercarbonylstahl dessen Neigung zur Gefügeanomalität u. seine  $A_1$ -Umwandlung nicht. (Arch. Eisenhüttenwes. 9. 367—68. Jan. 1936. Berlin-Adlershof u. Aachen, Techn. Hochsch., Inst. f. Eisenhüttenkunde.)

HABEL.

**Claus Drescher und Rudolf Schäfer**, *Wasserstoff als Ursache geringer Dehnung und Einschnürung von Stahl*. Vff. weisen nach, daß H<sub>2</sub> Flocken auf der Bruchfläche einer Zerreißprobe verursachen kann, was eine Verringerung der Dehnung u. Einschnürung zur Folge hat. Es werden die zur Diffusion des H<sub>2</sub> u. zur Erzielung von Höchstwerten für Dehnung u. Einschnürung erforderlichen Temp. u. Wärmzeiten in Abhängigkeit vom Querschnitt des Werkstückes aufgezeigt. (Arch. Eisenhüttenwes. 9. 327—32. Jan. 1936. Riesa, Mitteldutsche Stahlwerke, A.-G., Lauchhammerwerk, Materialprüfungsabt.)

HABEL.

**G. Welter und J. Kucharski**, *Die Abnutzung verschiedener Stahlsorten auf Grund der Untersuchung nach der Methode und auf der Maschine von ŠKODA-SAWIN*. Vff. bestimmen den Abnutzungswiderstand von Stählen mit Hilfe der Maschine von ŠKODA-SAWIN (mit 3000 Umdrehungen rotierende Widiascheibe bei 16,3 kg Belastung), wobei als Maß die Einschlifflänge in  $\mu$  angegeben wird. Vergleichsweise wird bei allen Proben die Härte nach ROCKWELL u. nach VICKERS ermittelt. Die stärkste Abnutzung (3447  $\mu$ ) wird bei einem hochlegierten Spezialstahl (12,5—13,5% Cr, 0,9—1,1% Mo, 1,2—1,4% Co, 1,50—1,65% C) gefunden, die geringste Abnutzung (1794  $\mu$ ) bei einem gewöhnlichen C-Stahl (1—1,15% C). Stähle mit zementierter u. mit nitrierter Oberfläche zeigen keinen wesentlichen Vorteil bzgl. der Abnutzung (2002—2245  $\mu$ ). Eine faßbare Beziehung zwischen der nach ŠKODA-SAWIN bestimmten Abnutzung u. der ROCKWELL- u. VICKERS-Härte scheint nicht zu bestehen: harte Proben können große Abnutzung zeigen, Proben gleicher Härte können in der Abnutzung sehr verschieden sein. Inwieweit die mit der Abnutungsprobe erhaltenen Ergebnisse in der prakt. Verwendung der aus den Stählen hergestellten Lehren bestätigt werden, ist noch zu prüfen. (Wiadomości Inst. Metalurg. Metaloznawstwa 3. Nr. 1. 7—12. 1. Tafel. 1936. Warschau, Techn. Hochsch., Inst. f. Metallurgie u. Metallkunde.)

R. K. MÜLLER.

**Mititosi Itihara**, *Schlagverdrehsversuche. V. Über die Schlag-Torsionseigenschaften und statischen Torsionseigenschaften von Stählen mit 0,6, 0,8, 1,0 und 1,3% C bei niedrigen und hohen Temperaturen*. (IV. vgl. C. 1935. II. 2730.) In Fortsetzung der früheren Unterr. werden die Schlagtorsionseigg. sowie die stat. Torsionseigg. von C-Stählen mit 0,6, 0,8, 1,0 u. 1,3% C bei Temp. zwischen  $-200^\circ$  u.  $+1000^\circ$  ermittelt; die Ergebnisse sind in Schlagarbeit-Torsionswinkel-Prüftemp.-Raumschaubildern zusammengestellt. An Hand der Ergebnisse werden die Erscheinungen der Kaltsprödigkeit u. der Blaubruchigkeit erörtert. Dabei geht Vf. ein auf die Verhältnisse bei völlig sprödem Material, bei halb-sprödem Material u. bei plast. Material sowohl im Zugvers. als auch im Torsionsvers. u. bespricht die Unterschiede zwischen den Schlagtorsions- u. den stat. Torsionsvers. Dabei geht er besonders ein auf das Verh. des halb-spröden u. des plast. Materials bei tiefen Temp., ferner auf die Bruch-

erscheinungen im Bereich des Blaubruches, bei höheren Temp. u. bei Temp. unterhalb der Liquiduslinie, weiterhin bei den Temp., die den Umwandlungspunkten entsprechen. Die Erscheinungen des Bruchvorganges werden auf Grund der von SUNATANI (Technol. Rep. Tôhoku Imp. Univ. 3 [1924]. 1) abgeleiteten Gesetze gedeutet. (Technol. Rep. Tôhoku Imp. Univ. Sendai 12. 63—104. 1936. [Orig.: engl.]) EDENS.

**Otto Emicke und Eberhard Pachaly**, *Das Breiten beim Walzen in Abhängigkeit von Walzgeschwindigkeit, Walzdurchmesser und Stahlsammensetzung*. Untersucht wurden 27 verschiedene Bau- u. Werkzeugstähle wechselnder Zus., unlegierte mit wechselndem C-Geh. u. legierte. Festgestellt wurde durch Reihen- u. Einzelmessungen der Einfluß des Walzdruckes, der Walzgeschwindigkeit u. des Walzdurchmessers auf die Breitenzunahme des Walzgutes. Die Meßergebnisse wurden an Hand der Gleichungen für die Breitenzunahme von GEUZE u. SEDLACZEK nachgeprüft; die weitgehende Übereinstimmung von Messung u. Rechnung nach der Breitenformel von SEDLACZEK läßt für die Mehrzahl der Stahlsorten das vereinfachte Kalibrierungsverfahren von EMICKE u. ALLHAUSEN für die Best. der freien Breitung zu. (Stahl u. Eisen 56. 589—99. 21/5. 1936. Freiberg [Sachsen], Bergakademie, Lehrstuhl f. Walzwerkskunde u. Transportwesen.) HABELL.

**K. Daeves**, *Eigenschaften alter, langjährig bewährter Maschinenbaustähle*. Untersucht wurden 4 im langjährigen Dauerbetrieb bewährte Kurbelwellen bzw. Pleuelstangen aus Schweißbeisen bzw. Stahl. Ergebnis: Die Querschnittsbeanspruchung lag im Rahmen der auch heute noch für ähnliche Teile als zulässig erachteten Werte; Zus. u. Festigkeitseigg. lagen aber z. T. weit unter den heute geforderten Werten. Daraus wird der Schluß gezogen, daß die bei der Kurzprüfung, insbesondere der Abnahme ermittelten Eigg. in ihrem Absolutwert im Vergleich zum Einfluß der Gestalt von untergeordneter Bedeutung für die tatsächliche prakt. Bewährung sind u. nur als Gleichmäßigkeitsmaß gewertet werden sollten. (Maschinenbau. Der Betrieb 15. 303—05. Juni 1936. Düsseldorf.) HABELL.

**H. Briefs**, *Molybdänschnelldrehstahl als Ersatz für Wolframschnelldrehstahl*. Vergleichsvers. zeigen, daß W-Stähle, insbesondere der Stahl mit 18% W, 4% Cr u. 0,7—1,0% V als Werkstoff für Bohrer dem Mo-Stahl überlegen ist. Ein von 1220° in Öl gehärteter Cr-Mo-W-Stahl erreicht seine größte Härte beim Anlassen auf 560°. Die Unters. der DEUTSCHEN EDELSTAHLWERKE werden eingehend beschrieben. (Russ.-dtsh. Nachr. Wiss. Techn. [russ.: Russko-germanski Westnik Nauki i Techniki] 1936. Nr. 4. 3—7. April.) R. K. MÜLLER.

**Walter Eilender, Adolf Walz und Oskar Meyer**, *Über die bei Sägeblättern häufig auftretende Schieferung*. Untersucht wurden 23 gebräuchliche Holzsägenstähle mit ca. 0,65—1% C, 0,4—0,65% Mn, 0,15—0,5% Si u. 0,001—0,008% O<sub>2</sub>, teilweise noch mit ca. 0,8—0,9% Cr. Die Proben waren geschmiedet u. gewalzt u. hatten verschiedenartige Schmelz- u. Wärmebehandlungen erfahren. Durch metallograph. u. chem. Unters. wurde als erste Ursache der Schieferung Kristallseigerung nachgewiesen. Die Schieferung kann nicht völlig vermieden werden. Ihre Stärke läßt sich jedoch durch Schmelzüberhitzung, Verringerung der Erstarrungsgeschwindigkeit sowie durch oftmaligen Wechsel der Verformungsrichtung beim Warmverarbeiten des Stahles weitgehend verfeinern. (Arch. Eisenhüttenwes. 9. 601—05. Juni 1936. Aachen, Techn. Hochsch., Inst. f. Eisenhüttenkunde.) HABELL.

**Clyde E. Williams und Clarence H. Lorig**, *Die Rolle des Kupfers im Schweißstahl*. Zerreißwerte u. Härte von Stählen mit bis 1% steigendem C. u. bis 2% steigendem Cu-Geh. im normalisierten u. im vergüteten Zustand. Einfluß des Cu-Geh. bis 4% auf Zerreißwerte u. Kerbzähigkeit bei Stählen mit 0,016—0,028 sowie 0,11—0,17 u. 0,35—0,43% C im normalisierten, geglühten u. ausgehärteten Zustände. Ergebnisse der Aushärtung bei Stählen mit 0,1% C, 1% Cr u. 0—1,5% Cu; Abhängigkeit von Glühtemp. u. -dauer auf die erreichte Höchst Härte. Einfluß des Cu-Geh. auf den Korrosionswiderstand (besonders bei mit Ni, Ni + Mo u. Cr niedriglegierten Stählen) u. auf die Walzbarkeit. (Metals and Alloys 7. 57—63. März 1936. Columbus, Ohio, V. St. A., Battella Memorial Inst.) HABELL.

**H. Lehmann**, *Über die Trennung des Antimons vom Kupfer in Fehlerzen durch Verflüchtigung*. Der Dampfdruck des Sb<sub>2</sub>S<sub>3</sub> u. des metall. Sb wird nach der Strömungsmethode bestimmt. Die therm. Dissoziation läßt einen um das Vielfache geringeren Sb<sub>2</sub>S<sub>3</sub>-Dampfdruck zu. Der Dampfdruck des Sb<sub>2</sub>S<sub>3</sub> u. des metall. Sb sinkt mit abnehmender Konz. an diesen Stoffen. Ein Cu-Sb-Fehlerz läßt sich prakt. erst nach Zuschlag von SiO<sub>2</sub> im Drehrohrfen bei möglichst schwach oxydierender Atmosphäre

vom Sb-Geh. befreien. Bei der Trennung des Sb im Fahlerz durch Verflüchtigung muß die Bldg. von Antimoniat verhindert werden. As läßt sich in ähnlicher Weise, aber wesentlich leichter verflüchtigen. (Metall u. Erz 33. 353—60. Juni 1936.) BARN.

**W. Savelsberg**, *Röstreaktionen bei Arseniden, insbesondere des Kupfers*. Die Umkehrbarkeit der Rk. zwischen  $As_2O_3$  u. verschiedenen Metallen wird für Cu, Ni, Ag u. Pt durch Vorverss. bestätigt. Au wird von  $As_2O_3$  nicht angegriffen.  $As_2O_3$  wird in Ggw. von Basen zu As u.  $As_2O_5$  disproportioniert. Das bei Anwendung von Ni sich bildende n. Pyroarseniat geht beim Erhitzen unter Abspaltung von  $As_2O_3$  in bas. Arseniate verschiedener Zus. über. Am häufigsten treten 5 NiO· $As_2O_5$  u. 10 NiO· $As_2O_5$  auf. Die Schwierigkeiten der Messung von Gleichgewichtsdrucken der Röstrrk. werden eingehend behandelt. Die Werte, die sich auf verschiedenen Wegen ergeben, stehen jedoch untereinander u. mit den aus der anderen Seite der Rk.-Gleichung ermittelten Werten in verhältnismäßig guter Übereinstimmung. Die Wärmetönungen der Röstrrk. u. die Bldg.-Wärmen der Arsenide u. Arseniate werden berechnet. Die Bldg.-Wärmen der entsprechenden S-Verbb. sind annähernd gleich groß, so daß man die schwierigere Entfernung des As gegenüber der des S auf die geringere Flüchtigkeit u. auf die Disproportionierung des  $As_2O_3$  zurückführen muß. Bei Erhitzung in einer Atmosphäre von  $SO_2$  statt in Luft kann die Bldg. von Arseniaten verhindert werden, da  $SO_2$  oxydierend auf As u. reduzierend auf  $As_2O_5$  wirkt. Es bilden sich Sulfide u. Oxide der Metalle neben  $As_2O_3$ . Über 90% des As können so entfernt werden. (Metall u. Erz 33. 379—88. Juli 1936.) BARNICK.

**R. Gadeau**, *Über die Herstellung, die Eigenschaften und die Verwendungen von raffiniertem Aluminium*. Die Reindarst. des Al durch Raffination vermittels Schmelzflußelektrolyse in techn. Maßstab zu einem tragbaren Preis wird beschrieben. Als Badmaterial ist ein Gemisch aus 23%  $AlF_3$ , 17% NaF u. 60%  $BaCl_2$  am besten geeignet. Ein derartiges Bad ist unterhalb 750° fl. u. nur sehr wenig flüchtig. Das Raffinationsgefäß besitzt eine Bodenschicht aus Kohle u. die Innenwände sind mit Magnesitsteinen ausgekleidet. Wahrscheinlich wird zuerst  $BaCl_2$  zers. An der Kathode wirkt das Ba auf  $AlF_3$  ein u. setzt Al in Freiheit. An der Anode wirkt Cl auf Al unter Bldg. von  $AlCl_3$  ein.  $AlCl_3$  besitzt die kleinste Zers.-Spannung. Es ist sehr flüchtig. Ein Teil weicht in die Atmosphäre u. muß durch Elektrolyse von  $BaCl_2$  ersetzt werden. So verarmt das Bad allmählich an Al u. Cl u. es bildet sich  $BaF_2$ . Wenn der Fluoridanteil des Bades genau die Zus. des Kryoliths besitzt, wird ein bis zu 3% Ba enthaltendes Al kathod. abgeschieden. Ein geringer Zusatz von  $AlF_3$  oder NaF bewirkt die Rückwanderung des Ba in das Bad. In der Praxis arbeitet man mit einer Normalspannung von 7 V u. einer Stromdichte von 40 Amp./qdm bei einer Temp. von 750°. Die anod. Stromausbeute beträgt 100%, die kathod. 97%. Das so hergestellte Al besteht aus 99,990% Al, 0,005% Fe, 0,004% Si u. 0,001% Cu neben unwägbaren Mengen anderer Verunreinigungen. Das zur Zeit erhaltene reinste Metall besitzt 99,9986% Al. Sandgußproben aus 99,99% ig. Al zeigen eine Dehnung von 45% bei 5 kg/qmm Bruchbelastung. 99,5% ig. Al ergibt etwa 30% Dehnung bei 8 kg/qmm Bruchbelastung. 3 Stdn. bei 350° erhitzte Proben zeigen 55—60% Dehnung bei 5,5 kg/qmm Bruchbelastung. 99,996% ig. Al zeigt eine Leitfähigkeit von 65% derjenigen des Cu in kaltbearbeitetem u. von 65,2% in therm. behandeltem Zustand bei einem Temp.-Koeff. von 0,0043. Die Korrosionsfestigkeit nimmt mit der Reinheit zu. Der chem. Einfluß von HCl auf Al in Abhängigkeit vom Reinheitsgrad des Al wird gezeigt. Die Verwendungsmöglichkeiten sind gegeben durch die Korrosionsfestigkeit u. die Geschmeidigkeit. Folien vermögen Sn-Folien gut zu ersetzen. Eine wichtige Verwendung ist die Darst. korrosionsfester, reiner Legierungen. (Metallwirtsch., Metallwiss., Metalltech. 15. 702—05. 24/7. 1936. Compagnie de Produits Chimiques et Electrometallurgiques d'Alais, Froges et Camargue.) BARNICK.

**K. Robertz**, *Anwärmöfen zum Warmpressen von Aluminiumteilen*. Das Anwärmen der Al-Rohlinge zum Warmpressen wurde häufig in Gasöfen, die in der Messingwarmpresserei üblich sind, vorgenommen. Diese gestatten jedoch keine gleichmäßige Erwärmung bei niedrigen Temp. Deshalb wurden in der Folgezeit Elektroöfen mit automat. Temp.-Regelung benutzt. Für die halbkontinuierliche Arbeitsweise hat sich diese Ofenart gut bewährt. Für höhere Ansprüche sind Trommel, Drehherd- u. Pater-nosteröfen entwickelt worden, von denen der letztere besonders für große Leistungen auf kleiner Grundfläche geeignet ist. (Aluminium 18. 291—97. Juli 1936.) BARNICK.

**Herm. A. J. Stelljes**, *Beitrag zur Kenntnis von Fehlern bei der Verarbeitung von vergüteten Leichtmetallen in der Orthopädie*. Die Verarbeitung von vergütbaren Al-

Legierungen in der orthopäd. Industrie zu Prothesen u. Senkfußeinlagen verursacht Mängel, wie z. B. Kaltbrüche, deren Ursache besprochen wird. Hinweise zur Abhilfe werden gegeben. Ebenso werden Mängel, die bei Verwendung von Schwermetallnieten auftreten, u. die Vermeidung von Korrosionserscheinungen durch Gerbsäure besprochen. (Aluminium 18. 302—05. Juli 1936.) BARNICK.

**H. Kalpers**, *Magnesium*. Die vielseitige Anwendung des Mg, das ganz aus inländ. Rohstoffen erzeugt werden kann, in Form der bekanntesten Legierungen wird besprochen. (Umschau Wiss. Techn. 40. 585—86. 26/7. 1936.) BARNICK.

**T. H. Miller**, *Gold, Silber, Kupfer, Blei und Zink in Montana*. (Unter Mitarbeit von **Paul Luff** u. **Jeannette Froiseth**.) (Vgl. C. 1936. I. 4067.) (U. S. Dep. Interior. Bur. Mines Minerals Yearbook. Statist. Appendix 1935. 143—75. 1936.) PANGRITZ.

**L. Graf**, *Kinetik und Mechanismus der allotropen Umwandlung im System Palladium-Kupfer*. Pd u. Cu bilden oberhalb 600° eine lückenlose Mischkristallreihe. Unterhalb 600° treten in Legierungen mit etwa 25 u. 40—50 Atom-% Pd allotrope Umwandlungen auf. Durch röntgenograph. Unters. an im Hochfrequenzschmelzofen hergestellten Einkristallen werden die Kinetik u. der Mechanismus der  $\beta$ - $\alpha$ -Umwandlung der Legierungen mit 40—50 Atom-% Pd verfolgt. Es ergibt sich, daß die  $\beta$ - $\alpha$ -Umwandlung stets zweiphasig durch Keimbldg. u. Kornwachstum verläuft. Die Umwandlungstemp. liegt höher u. die Umwandlungsgeschwindigkeit ist geringer bei höherem Pd-Geh. u. bei Einkristallen. Bei vielkristallinem Material u. geringerem Pd-Geh. liegt die Umwandlungstemp. niedriger u. die Umwandlungsgeschwindigkeit ist rascher. Die Umwandlung tritt zuerst an instabilen Stellen, wie z. B. an der Oberfläche, an Korngrenzen oder an plast. verformten Stellen wie Schleifritzen ein. Der  $\beta$ -Einkristall zerfällt bei der Umwandlung in ein vielkristallines Gefüge mit einer gewissen Umwandlungstextur ( $[3\ 1\ 1]\alpha$  parallel  $[1\ 0\ 0]\beta$  u.  $(0\ 0\ 1)\alpha$  parallel  $(1\ 1\ 3)\beta$  mit 24-facher Lagemannigfaltigkeit). (Z. Metallkunde 28. 179—80. Juni 1936.) BARNICK.

**R. Kühnel**, *Wege zum Heimstoff in Werkstoffauswahl und Formgebung der Lagermetalle*. Überblick über die Vorträge auf dem Kolloquium des Gießereinst. der Techn. Hochschule Aachen im Februar 1936 u. auf der Hauptversammlung des Vereins Deutscher Ingenieure im Mai 1936 in Darmstadt nach folgenden Gesichtspunkten: Werkstoffauswahl nach Belastung u. Geschwindigkeit des Lagers, Ausschaltung von Wm 70 u. 42, die Umstellnormblätter zu DIN 1703, der Einfluß der chem. Zus., der mechan. Eigg. u. des Verh. beim Lauf von Prüfmaschinen für die Bewertung des Lagermetalles, das Umstellnormblatt zu DIN 1705 u. das Normblatt Aluminiumbronze, die Sicherung des wirtschaftlichen Kreislaufs bei der Altstoffwirtschaft u. in der Wahl des richtigen verlustfreien Gießverf., die Verringerung der aus Sparstoffen bestehenden Dicke des Lagerausgusses u. der Schalen. Die werkstofftechn. Durcharbeitung der konstruktiven Richtlinienblätter wird an 2 Beispielen gezeigt. (Gießerei 23 (N. F. 9). 357—63. 17/7. 1936.) GOLDBACH.

**M. von Schwarz**, *Prüfung der Laufeigenschaften verschiedener neuer Lagermetalle mit besonderer Berücksichtigung der Bleilagermetalle*. Hochzinnhaltige Lagermetalle können vollwertig durch hochbleihaltige Lagermetalle ersetzt werden. Die vorliegende Unters. erstreckt sich auf die Prüfung der Laufeigg. von Pb-Legierung mit 5% As, 3% As u. 5% Sb, 2% As u. 5% Sb, 1% As u. 5% Sb, 5% As u. 5% Sb, 2% Cu u. 18,8% Sn, 15% Sb u. 30% Sn, 20% Cu u. 9% Sn, 9% Cu u. 15% Sb, 15% Sb, 15% Zn, 10% Zn, 1,5% Cu u. 15% Sb, 20% Sn u. 15% Sb, 1,5% Cd, 10% Cd, 5% Cd u. 10% Sb, 5% Cd u. 15% Sb, 10% Sb, 1,1% Mg, 5% Al, 80% Sn u. 10% Sb u. 10% Cu, 42% Sn u. 14% Sb u. 3% Cu, 20% Sn u. 14% Sb u. 2% Cu. (Z. Metallkunde 28. 128—32. Mai 1936.) BARNICK.

**L. J. Gouttier**, *Die weißen Lagermetallelegierungen in Deutschland*. Die Erfolge deutscher Arbeiten zur Herabsetzung des Sn-Verbrauchs werden einer zusammenfassenden Besprechung unterzogen. (Rev. Fond. mod. 30. 194—95. 10/6. 1936.) BARN.

**A. Bargilliat**, *Die weißen Legierungen in der Druckerei*. Die in der Druckerei verwendeten Legierungen aus Pb, Sb u. Sn werden ausführlich beschrieben. Nach einer einleitenden Darst. der Zus. u. der Eigg. werden die 3 Elemente Pb, Sb u. Sn, die 3 binären Systeme Pb-Sb, Pb-Sn u. Sb-Sn u. schließlich das ternäre System eingehend behandelt. Die Anwendung der Legierungen verschiedener Zus. für verschiedene Zwecke wird belegt, der Einfluß der therm. Behandlung auf die Eigg. u. die Reinigung der Legierungen zur Wiederverwendung abgehandelt. Die Beschreibung der Analyse der Legierungen, insbesondere die der elektrolyt. Analyse u. der Spektralanalyse, beschließt den Aufsatz. (Chim. et Ind. 36. 3—15. Juli 1936.) BARNICK.

**Masaru Yamaguchi**, *Die Entwicklung von Magnesiumlegierungen in Japan*. Geschichtlicher Überblick. (Japan Nickel Rev. 4. 319—27. April 1936. Japan, Nickel Informationsbüro. [Nach engl. Übersetz. ref.] GOLDBACH.)

**Philip M. Mc Kenna**, *Neues Tantalcarbid-Werkzeugmaterial bewirkt Festigkeitszunahme*. Eigg. u. Anwendungsbeispiele werden angegeben. (Iron Age 137. Nr. 25. 43. 18/7. 1936.) BARNICK.

**A. Nadai und E. A. Davis**, *Über das Kriechen der Metalle*. II. Einige Fälle des langsamen Fließens unter besonderer Berücksichtigung einer gleichzeitigen Verfestigung werden erörtert, wobei die Verss. an weichem u. an verfestigtem Kupfer bei Raumtemp. durchgeführt werden. (J. appl. Mechan. 3. 7—14. März 1936. East Pittsburgh, Pa., Res. Lab. Westinghouse Electric Mfg. Co.) EDENS.

**J. N. Goodier**, *Neuzeitliche Untersuchungen auf dem Gebiet der Elastizität*. Zusammenstellung der wichtigsten modernen Arbeiten auf dem Gebiete der Theorie der Elastizität u. der elast. Eigg. von Konstruktionsteilen. 38 Literaturstellen. (J. appl. Mechan. 3. 26—27. März 1936. Toronto, Canada, Ontario Research Foundation.) EDENS.

**Franz Sauerwald**, *Die Prüfung des Massenwirkungsgesetzes bei konzentrierten, schmelzflüssigen Lösungen durch Potentialmessungen*. Durch Best. der EK. von elektrochem. Ketten mittels eines App. für metallurg. Rkk., dessen Beschreibung angegeben wird, lassen sich die Verhältnisse von Aktivitäten bestimmen. Die Unters.-Ergebnisse der Systeme Pb, Sn, Cl<sub>2</sub> u. Pb, Cd, Cl<sub>2</sub> u. Cd, Sn, Cl<sub>2</sub> u. Pb, Ag, Cl<sub>2</sub> bei Temp. zwischen 530 u. 800° u. die möglichen Rk.-Gleichungen zwischen Pb, Ag u. Br werden mitgeteilt. (Stahl u. Eisen 56. 819. 16/7. 1936.) BARNICK.

**M. Śmiałowski**, *Über ein neues registrierendes Mikrophotometer und seine Anwendung zur quantitativen Bestimmung nichtmetallischer Einschlüsse*. Das beschriebene Mikrophotometer besteht aus einem kleinen Metallmikroskop mit Kreuztisch, einer Se-Sperrschichtphotozelle, einem schnell schwingenden Spiegelgalvanometer u. einer Registriertrommel mit Antrieb. Es wird zur Unters. des Reflexionsvermögens der verschiedenen im Zickzack automat. vorbeiführenden Teile der Metalloberfläche verwendet. Als Beispiele für die Anwendung dieses „Inklusometers“ werden beschrieben die Best. von Nichtmetall. Beimengungen im Stahl (vgl. CZOCHRALSKI, C. 1936. II. 537), von Perlit im C-Stahl, von Graphit im Gußeisen u. die Messung der mittleren linearen Krystallgröße einer Lagermetallprobe. Die Abweichungen der Meßergebnisse betragen bei homogenen Proben etwa  $\pm 5\%$ . (Wiadomosci Inst. Metalurg. Metaloznawstwa 3. Nr. 1. 45—55. 2 Tafeln. 1936. Warschau, Techn. Hochsch., Inst. f. Metallurgie u. Metallkunde.) R. K. MÜLLER.

**J. Czochralski und W. Sznuk**, *Versuche über die objektive Bestimmung des Gehaltes an nichtmetallischen Einschlüssen auf dem Schliff*. (Vgl. C. 1936. II. 537.) Nichtmetall. Einschlüsse mit mindestens 0,1 mm Durchmesser können in Metallen in der Weise bestimmt werden, daß man mit einer spitzen Nadel in zwangsläufiger Bewegung auf der polierten Oberfläche hin- u. herfährt u. die Abnahme des Ausschlages an einem Milliamperemeter aufzeichnet, das mit Nadel, Probe, Widerstand u. 4 V-Akkumulator in Verb. steht. Der einzutragende Fleck wird um so größer gezeichnet, je stärker der Ausschlag ist. Die wiedergegebenen Aufzeichnungen stimmen mit den mkr. Aufnahmen gut überein. (Wiadomosci Inst. Metalurg. Metaloznawstwa 3. Nr. 1. 5—6. 1 Tafel. 1936. Warschau, Techn. Hochsch., Inst. f. Metallurgie u. Metallkunde.) R. K. MÜ.

**G. Welter und J. Kucharski**, *Methode zur dynamischen Verdrehungsprüfung (Kerbschlagtorsionsprobe)*. Vff. beschreiben die Kerbschlagtorsionsprobe mit Pendelhammer (nach IZOD oder CHARPY) mit einem oder zwei Querschnitten u. damit vorgenommene Verdrehverss. an verschiedenen C-Stählen u. Nichteisenmetallen. Es werden folgende dynam. Verdrehungsbruchgrenzen gefunden: Stahl mit 0,12% C. 16,5 mkg, 0,35% C 12,5 mkg, 1,1% C 16,6 mkg, Al 7,65 mkg, Messing 6,2 mkg, Duralumin 3,5 mkg, Legierung RR 59 1,2 mkg (letzte 4 Zahlen bei 2 Querschnitten: 13,3; 12,5; 7,33; 4,1 mkg). Die Abweichungen vom Mittelwert betragen bei den Stählen —4,8 bis +3,0%, bei den Nichteisenmetallen —4 bis +5%. (Wiadomosci Inst. Metalurg. Metaloznawstwa 3. Nr. 1. 21—25. 1 Tafel. 1936. Warschau, Techn. Hochsch., Inst. f. Metallurgie u. Metallkunde.) R. K. MÜLLER.

**Mititosi Itihara**, *Über die Ähnlichkeit der Spannungs-Dehnungsdiagramme bei Schlagzug- und Schlagtorsionsversuchen*. Nach Beschreibung einer Apparatur zur Ermittlung der Schlag-Zugeigg. wird über entsprechende Verss. an einem geglähten Stahl mit 0,15% sowie an Messing (70:30) berichtet. Es werden die Spannungs-

Dehnungs-Schaubilder für den stat. u. für den Schlag-Zugvers. aufgestellt u. verglichen mit den entsprechenden stat. u. Schlag-Torsions-Schaubildern. Eine Ähnlichkeit besteht innerhalb einer Genauigkeit von 5—7% gemäß den LUDWIKSchen  $R$ - $\gamma$ -Kurven ( $R$  = spezif. Gleitwiderstand,  $\gamma$  = spezif. Gleitgeschwindigkeit). (Technol. Rep. Tôhoku Imp. Univ. Sendai 12. 105—18. 1936. [Orig.: engl.] EDENS.

**Wilhelm Kuntze, Fritz Uebel und Fritz Gentner**, *Umrechnung der im Zugversuch ermittelten Bruchdehnung auf andere Probenmeßlängen*. Es werden folgende 3 Wege zur möglichst einfachen Umrechnung der Bruchdehnung von einer Meßlänge auf eine andere beim Zugvers. vorgeschlagen. 1. W. KUNTZE hat auf Grund seiner Unters. der Bruchkegelbildg. zusammen mit A. KRISCH u. der Ableitung einer für alle Meßlängen gültigen Formel für das Verhältnis zwischen Bruch-, Gleichmaß- u. Einschnürungsdehnung eine Kurventafel entwickelt, um aus der Bruchdehnung für eine bestimmte Meßlänge u. der Einschnürung über eine Hilfsgröße die Bruchdehnung für beliebige andere Meßlängen zu ermitteln. Dabei wurde für die Umrechnung von 5-facher auf 10-fache Meßlänge u. umgekehrt ein besonderes Kurvenblatt u. eine Zahlen-tafel aufgestellt. Der Vergleich der errechneten Werte mit gemessenen Werten an über 400 Proben ergab eine gute Übereinstimmung, sofern die gegebene u. die umzurechnende Meßlänge nicht zu weit auseinanderliegen. 2. F. UEBEL hat die von M. RUDELOFF bzw. ST. GALLIK entworfenen Formeln über den Zusammenhang zwischen Bruchdehnung, Gleichmaßdehnung u. Einschnürung der Umrechnung zugrunde gelegt, wobei ein anderer Festwert auf Grund der Beobachtungen an vielen Stäben mit 5- bzw. 10-facher Meßlänge eingesetzt wurde. Und zwar wurden Kurventafeln entworfen, aus denen mittels Bruchdehnung u. Einschnürung die Gleichmaßdehnung abgegriffen u. somit die Bruchdehnung für andere Meßlängenverhältnisse rechnerisch ermittelt werden kann. — F. GENTNER geht bei der Umrechnung von der Gleichmaßdehnung aus. Aus der Gleichmaßdehnung, die entweder aus dem Durchmesser in der Mitte zwischen dem Endpunkt der Meßlänge u. dem Bruch unmittelbar oder aber auf dem Wege über die gleichmäßige Einschnürung errechnet wird, einerseits u. der für die vorliegende Meßlänge bestimmten Bruchdehnung andererseits wird über eine Kurventafel die für andere Meßlängen gültige Bruchdehnung ermittelt. GENTNER hält die Einschnürung als Ausgangsgröße für die Umrechnung der Bruchdehnung für geeigneter, da die Brucheinschnürung stärkeren Schwankungen durch Versuchsbedingungen u. Werkstoffgleichmäßigkeiten unterworfen ist als die gleichmäßige Einschnürung. (Arch. Eisenhüttenwes. 9. 509—23. April 1936. Berlin, Aachen u. Essen.) EDENS.

**A. V. De Forest**, *Über die Geschwindigkeit der Bildung von Dauerbruchrissen*. Es wird über den Widerstand von Metallen gegenüber dem Fortschreiten von Rissen im Werkstoff berichtet, wobei Vf. darauf hinweist, daß die anerkannten Methoden zur Prüfung der Dauerfestigkeitseigg. über diese Frage keine eindeutige Auskunft geben, u. zwar deshalb, weil kein Unterschied gemacht wird zwischen der Belastung u. der Anzahl Lastwechsel, die zur Reißbildg. erforderlich sind, einerseits, u. der Belastung u. der Anzahl Lastwechsel, die zum Bruch erforderlich sind, andererseits. Bei den vorliegenden Unterss. wurden die Spannung u. die Lastwechselzahl ermittelt, durch die die Bldg. eines Dauerbruches eingeleitet wird, ferner der Widerstand des Materials gegen das Fortschreiten des Dauerbruches. Die Verss. sind an kaltgewalzten u. danach geglühten niedriggekohlten Stählen durchgeführt, wobei die Größe der Risse dadurch bestimmt wird, daß die Proben magnetisiert u. mittels feinverteiltem Eisenoxyd in einem Leuchtpetroleumbad untersucht werden. (J. appl. Mechan. 3. 23—25. März 1936. Cambridge, Mass., Massachusetts Inst. Technology.) EDENS.

**R. E. Peterson und A. M. Wahl**, *Zwei- und dreidimensionale Beispiele von Spannungsspitzen im Vergleich zu den Ergebnissen von Dauerversuchen*. Es wird über Verss. an Stäben berichtet, die mit abgerundeten Absätzen bzw. mit Durchbohrungen versehen sind. Bei der Ermittlung des Spannungsspitzenfaktors  $k_1$  zeigt sich, daß beim Biegevers. (dreidimensionales Beispiel) an Stäben mit Abrundungen der Faktor sich nur wenig von den Werten unterscheidet, die auf photoelast. Wege an analogen flachen Proben (zweidimensionales Beispiel) ermittelt worden sind. Ein Vergleich der Ergebnisse an Stäben mit Abrundungen sowie mit Durchbohrungen mit den Ergebnissen von Dauerverss. zeigt, daß die letzteren oft sehr gut mit den theoret. Werten für die Spannungsspitzen übereinstimmen, ferner daß die Ergebnisse bei legierten Stählen u. gehärteten C-Stählen meist besser übereinstimmen mit den theoret. Werten als die entsprechenden Ergebnisse bei nicht gehärteten C-Stählen. Mit abnehmender Probengröße ist die durch die Abrundungen oder Durchbohrungen stattfindende Ab-

nahme der Dauerfestigkeit etwas kleiner; bei sehr kleinen Abrundungen bzw. Bohrungen ist die Abnahme sogar verhältnismäßig gering. Es ist mithin unzweckmäßig, die an kleinen Proben festgestellten Ergebnisse ohne weiteres auf große Abmessungen zu übertragen, was besonders beim Entwurf von Maschinenteilen zu berücksichtigen ist. (J. appl. Mechan. 3. 15—22. März 1936. East Pittsburgh, Pa., Westinghouse Research Lab.) EDENS.

**Hansjörg Mackh**, *Elektromagnetische Prüfung von Stahldrahtseilen. II. Gleichstromverfahren.* (I. vgl. C. 1936. II. 855.) Inhalt: Anzeige einer Fehlerstelle. Günstigste Abmessungen der Prüfspulen. Hohe magnet. Sättigung des Prüflings. Prakt. Ergebnisse. (ATM. Arch. techn. Mess. 5. T 81—T 82. 4 Seiten. [V 9119—2]. 30/6. 1936. Berlin.) SKALIKS.

**St. Pilarski und K. Luboiński**, *Die Warmbehandlung des Kohlenstoffstahles vor dem Schweißen und die Änderung der Härte und der Korngröße beim Schweißen.* An Stahlrohren (0,18% C) wird der Einfluß einer vorgängigen Warmbehandlung (Glühen, Normalisieren) auf die Änderung der Härte u. der Zonenstruktur beim Schweißen mit C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>-O<sub>2</sub>-Gebläse untersucht. Während die Härte durch die Warmbehandlung günstig beeinflusst wird, ist hinsichtlich des Kornwachstums kein Einfluß erkennbar. (Wiadomosci Inst. Metalurg. Metaloznawstwa 3. Nr. 1. 26—27. 1936. Warschau, Techn. Hochsch., Inst. f. Metallurgie u. Metallkunde.) R. K. MÜLLER.

**M. A. Boutté**, *Das Schweißen von Aluminiumbronze.* Vortrag. — Zum Schmelzschweißen von Al-Bronze mit 9—11% Al kommt als Flußmittel eine Mischung von Kryolith u. Natriumfluorid zur Anwendung; F. bei 950°. Schweiße schlackenfrei. Schweißstab zweckmäßig mit etwas höherem Al-Geh. Schweißflamme ist so einzurichten, daß der reduzierende Teil dreimal so lang ist wie ihr Kegel. (Sheet Metal Ind. 10. 563. 1936. Metal Ind., London 48. 669—70. Inst. de Soudure Autogène, Office Centrale.) GOLDBACH.

**M. Śmiałowski und W. Sznuk**, *Beitrag zur Kenntnis der Methode der Untersuchung von Schweißungen.* An drei Stahlblechen (0,2% C) von 2 mm Stärke, die mit richtig eingestelltem C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>-O<sub>2</sub>-Gemisch, mit C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>-Überschuß u. mit O<sub>2</sub>-Überschuß geschweißt sind, werden Unters. nach röntgenograph., metallograph., mechan., elektr. u. magnet. Methode vorgenommen. Die drei erstgenannten Unters.-Verff. deren Ergebnisse in ausführlichen Tabellen dargestellt sind, ergeben befriedigende Übereinstimmung; dagegen scheint man durch elektr. u. magnet. Unters. nur ziemlich grobe Fehler entdecken zu können, wie sie bei Schweißungen in der Regel nicht vorkommen. (Wiadomosci Inst. Metalurg. Metaloznawstwa 3. Nr. 1. 13—20. 2 Tafeln. 1936. Warschau Techn. Hochsch., Inst. f. Metallurgie u. Metallkunde.) R. K. MÜLLER.

**P. Schoenmaker und P. C. Blokker**, *Potentialmessungen zur Untersuchung der Korrosionsbeständigkeit von Schweißstellen.* An zwei Baustählen, einem unlegierten Stahl u. einem schwach mit Mn, Cr u. Cu legierten Spezialstahl, werden potentiometr. Korrosionsunters. von Schweißstellen in Seewasser, Kanalwasser u. wss. Lsgg. von NaCl, NaOH, Na<sub>2</sub>HPO<sub>4</sub> u. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> vorgenommen. Als Schweißelektroden werden solche aus blankem Draht u. mit dünner u. dicker Umkleidung verwendet. Nur mit stark umkleideter Elektrode werden Schweißungen von hoher Dauerkorrosionsfestigkeit erzielt. (Ingenieur [s-Gravenhage] 51. Nr. 20. Mk. 15—16. 15/5.) R. K. MÜ.

**Alexander Wacker Gesellschaft für Elektrochemische Industrie G. m. b. H.**, Deutschland, *Entkohlen von Metallen oder Legierungen* mit reinem oder hochprozentigem O<sub>2</sub>. Die Gase werden bei Anwendung von Unterdruck, möglichst ohne wesentliche Wärmezufuhr, auf die Schmelze zur Einw. gebracht, z. B. in einem umgelegten Konverter; der Druck wird vorzugsweise allmählich verringert. Falls infolge des Unterdrucks die Schmelze zu stark steigt (Vol.-Vergrößerung), muß der Druck schnell wieder erhöht werden; hierzu wird Gas bzw. Luft durch besondere Öffnungen in den Behandlungsraum eingeführt, zweckmäßig in seinen heißesten Teil, u. zwar von oben her auf die Oberfläche der Schmelze auftreffend. Während oder nach der O<sub>2</sub>-Behandlung werden die Red.-Mittel, z. B. Ferrosilicium, zugesetzt. Weitere Ansprüche betreffen die Vorr. — Sehr hoher Entkohlungsgrad; geeignet z. B. für die Herst. von C-armem Ferrochrom oder Ferrovanadin. (F. P. 796 451 vom 17/10. 1935, ausg. 7/4. 1936. D. Priorr. 23/11. u. 1/12. 1934.) HABEL.

**Soc. An. des Anciens Établissements Skoda**, Pilsen, *Tiefreichende Verstickung, Zementierung, Borierung, Entkohlung u. dgl.*, dad. gek., daß die Gegenstände ganz oder nur an ihrer Oberfläche aus einem körnigen bzw. pulverförmigen Metall oder

einer derartigen Legierung durch Pressen, Backen, Sintern o. dgl. hergestellt sind u. so eine gewisse geringste Porosität besitzen. — Die Durchdringungsfähigkeit der wirksamen Elemente wird erhöht. (F. P. 797 668 vom 14/11. 1935, ausg. 1/5. 1936. Tschechoslowak. Prior. 14/11. 1934.) HABEL.

**Electric Resistance Furnace Co. Ltd., William James Millar und John Christie Howard**, London, *Blankglühen von Metallen*. Zur Herst. des Schutzgases wird Leuchtgas, Generatorgas oder Öl mit einer derartigen Luftmenge verbrannt, daß fast der gesamte S-Geh. des Brenngases als SO<sub>2</sub> vorliegt, jedoch noch ein geringer Teil des S als H<sub>2</sub>S in den Verbrennungsprodd. erhalten bleibt; diese werden dann über oder durch ein oder mehrere Reagenzien geleitet (z. B. FeO oder Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> oder erhitztes Cu), die wohl H<sub>2</sub>S u. CS<sub>2</sub>, nicht aber auch SO<sub>2</sub> entfernen. — Das Ausgangsgas wird von schädlichen S-Verbb. befreit, ohne Gefahr zu laufen, durch zu großen Verbrennungsüberschuß freien O<sub>2</sub> im Schutzgas zu erhalten. SO<sub>2</sub> wirkt im Schutzgas nicht nachteilig. (E. P. 448 008 vom 13/5. 1935, ausg. 25/6. 1936.) HABEL.

**Union Carbide and Carbon Corporation**, N. J., V. St. A. (übert. von: **Augustus B. Kinzel**), *Herstellung von Blankglühgasen*. KW-stoffhaltige Gase werden in zwei Teilströme zerlegt, wobei der eine in Ggw. eines Oxydationskatalysators verbrannt wird, um ein N<sub>2</sub>-haltiges Gas, das frei von O<sub>2</sub>, CO u. KW-stoffen ist, zu erhalten, während der andere Teilstrom in Abwesenheit von Luft, Dampf oder O<sub>2</sub>-haltigen Gasen einer Crackbehandlung unterworfen wird, um H<sub>2</sub>, frei von O<sub>2</sub> u. KW-stoffen, zu gewinnen. Der so erhaltene H<sub>2</sub> wird in einem Wärmeaustauscher mittelbar mit dem N<sub>2</sub>-haltigen Gas in Berührung gebracht; hierauf werden H<sub>2</sub> u. N<sub>2</sub>-haltiges Gas in derart zuvorbestimmten Verhältnissen miteinander vermischt, daß H<sub>2</sub> nicht mehr als etwa 15% der Mischung beträgt. CO<sub>2</sub> wird mit einer bas. Lsg. aus der so erhaltenen Mischung ausgewaschen, die dann zwecks Entfernung der Hauptmenge des W. gekühlt wird, um anschließend in einer Endstufe vollständig entwässert zu werden. (A. P. 2 042 665 vom 22/6. 1933, ausg. 2/6. 1936.) HAUSWALD.

**Samuel R. Mc Bride**, Long Beach, übert. von: **Harry L. Fug**, Los Angeles, Calif., V. St. A., *Metalle und ihre Herstellung*. Den geschmolzenen Metallen wird ein radioakt. Substanzen (z. B. RaSO<sub>4</sub> oder U<sub>3</sub>O<sub>8</sub>) enthaltendes Erz zugesetzt, wie Pechblende, Monazitsand u. namentlich das 5% U<sub>3</sub>O<sub>8</sub> enthaltende Carnotiterz (Fundort: Utah). Der Zusatz erfolgt beim Gußeisen z. B. in der Gießrinne zwischen Kupolofen u. Pfanne u. beträgt für Eisen, Stahl oder Gußeisen etwa 1% Erz. Als Beispiel werden für Gußeisen genannt: 2,75% C, 2,3% Si, 0,34% Cr, 0,75% Ni u. 0,5% Mo (für Ventile) u. 3,28% C, 2,4% Si, 0,71% Cr u. 1,57% Ni (für Zylinder u. Zylinderdeckel). — Verbesserung der mechan. Eigg., D., Korrosionsbeständigkeit, Bearbeitbarkeit, Gleichmäßigkeit u. Feinheit des Gefüges. (A. P. 2 043 387 vom 5/11. 1934, ausg. 9/6. 1936.) HABEL.

**Soc. An. des Hauts-Fourneaux de la Chiers**, Frankreich, *Schutz für Gußeisen und Stahl gegen Oxydation bei erhöhten Temperaturen*. Der Gegenstand erhält zunächst einen Al-Überzug u. darüber eine Deckschicht aus Cu, weichem Stahl oder korrosions-sicherem Stahl; dann wird das Stück erhitzt, um eine Al-Fe-Legierung auf der Oberfläche des Stückes zu erzeugen; die Deckschicht aus Cu o. dgl. kann dann wieder entfernt werden. — Durch Verwendung der Deckschicht kann ohne eine reduzierende Atmosphäre eine oberflächliche Schutzschicht aus einer Al-Fe-Legierung erzeugt werden. (F. P. 794 338 vom 21/11. 1934, ausg. 13/2. 1936.) HABEL.

**Gutehoffnungshütte Oberhausen Akt.-Ges.**, Oberhausen, *Hochwertiger Bau-stahl*. Die Verwendung eines Stahles der Zus.: 0,10—0,25 (% C), 0,7—1,5 Mn (vorzugsweise 1—1,5 Mn), 0,35—1,5 Cu, 0,1—1 Mo, 0—0,5 Si, Rest Fe, als hochwertiger Bau-stahl mit hoher Streckgrenze u. großer Zähigkeit, sowie hohem Korrosionswiderstand. — Der Stahl besitzt außerdem gute Ver- u. Bearbeitbarkeit, hohe Schweißfähigkeit u. Festigkeit; besonders geeignet für Hoch- u. Brückenbau. (D. R. P. 631 984 Kl. 18d vom 18/9. 1928, ausg. 30/6. 1936.) HABEL.

**Bonney-Floyd Co.**, übert. von: **Alfred W. Gregg** und **Raymond H. Frank**, Columbus, O., V. St. A., *Unterschiedlich gehärtete Räder aus Stahlguß* mit 0,25 bis 0,4% C, 0,9—1,5% Mn, 0,2—0,5% Si, 0,2—0,4% Mo u. eventuell 0,1—1% Cr. Die Räder werden gleichmäßig auf Härtetemp. erhitzt, dann aber an der Lauffläche schneller abgekühlt als an der Nabe, so daß die Lauffläche ein martensit.-troostit. u. die Nabe ein sorbit.-perlit. Gefüge erhält. — Die Räder sind an der Lauffläche sehr verschleißfest, an der Nabe gut bearbeitbar. (A. P. 2 029 819 vom 5/7. 1932, ausg. 4/2. 1936.) HABEL.

**Oliver Farm Equipment Co.**, Del., übert. von: **Rudolph J. Altgelt**, South Bend, Ind., V. St. A., *Pflugscharblätter*, bestehend aus 3-fachem Verbundmetall; die Vorderseite (ca.  $\frac{1}{9}$  der Gesamtdicke) besteht aus gehärtetem Stahl mit hohem C-Geh., die Mitte (ca.  $\frac{1}{3}$ ) aus weichem, zähem, niedrig C-haltigem Stahl, die Rückseite (ca.  $\frac{2}{9}$ ) wieder aus gehärtetem C-Stahl. — Verschleißfest u. zäh. (A. P. 2 041 519 vom 25/2. 1935, ausg. 19/5. 1936.) HABEL.

**Drahtwerk Bergerhammer Adolf vom Braucke jr.**, Deutschland, *Behandlung von Blechen, Bändern, Röhren, Stangen oder ähnlichen Gegenständen, besonders Drähten*, die durch Kaltziehen hergestellt werden sollen. Zur Erzielung eines grobkörnigen Gefüges wird das Gut schnell auf 800—1300° (je nach C-Geh. u. Querschnitt) erhitzt, dann schnell auf 720—1050° abgekühlt, dort eine Zeitlang gehalten u. darauf in einem sauren oder alkal. oder aus Pb, Salz, Öl, Tran, Petroleum oder Talg bestehenden Bad oder in Luft auf Temp. zwischen 0 u. 720° abgeschreckt u. endlich auf Raumtemp. gebracht. Das Verf. kann zwischen den Kaltziehvorgängen beliebig wiederholt werden; es kann ergänzt werden durch eine Glühung unter A<sub>1</sub> u. Luftkühlung, wodurch eine Kornverfeinerung nicht mehr eintritt. — Bei gleicher Endfestigkeit ist eine größere Querschnittverminderung möglich; infolge des groben Kornes erhält das Gut beim Kaltziehen ein langfaseriges Gefüge u. verbesserte Eigg. (F. P. 794 549 vom 3/9. 1935, ausg. 19/2. 1936. D. Prior. 7/9. 1934 u. 6/7. 1935.) HABEL.

**Wheeling Steel Corp.**, Wheeling, W. Va., übert. von: **Robert E. Reno jr.**, Portsmouth, O., V. St. A., *Herstellung von elektrisch beanspruchten Blechen aus Si-Stahl mit bis zu 5% Si*. Der Stahlblock wird auf eine Dicke von ca. 2,54 cm verwalzt, zur Entfernung des Zunders gebeizt u. dann ohne Zwischenglühung k. weiter verarbeitet, bis die Dicke noch 0,5—7,5% über der Endstärke liegt. Dieser Prozentsatz richtet sich nach dem Si-Geh. u. beträgt 0,5—1,5% für 3—5% Si u. 1—3% für 2 bis 3% Si. Dann wird das Band bei mindestens 650° spannungsfrei gegläht, darauf in 1 Stich k. auf Endstärke gebracht u. zur Erzielung eines möglichst groben Kornes bei 650—950° krit. gegläht. Die Glühtemp. steigt proportional dem Si-Geh. — Günstigste elektr. Eigg. bei geringster Sprödigkeit. (A. P. 2 042 124 vom 5/3. 1934, ausg. 26/5. 1936.) HABEL.

**Comp. Française pour L'Exploitation des Procédés Thomson-Houston**, Frankreich, *Wärmebehandlung von Blechen*. Zum Abkühlen der im kontinuierlichen Verf. geglähten Bleche wird auf die Bleche ein regelbarer Strom aus inerten Gasen geblasen. Die Abgase werden abgezogen, gekühlt u. wieder verwendet. — Verhinderung einer Oxydation der blanken Blechoberfläche; genau regelbare Kühlgeschwindigkeit, Kornfeinheit u. Härte. (F. P. 793 486 vom 3/8. 1935, ausg. 25/1. 1936. A. Prior. 30/8. 1934.) HABEL.

**Louis Renault**, Frankreich, *Überziehen von Stahl mit Lagermetall aus Cadmiumlegierungen*. Dem Lagermetall, Legierungen aus Cd-Cu-Ag oder Cd-Cu-Ni, setzt man 0,1—5% Zn u. gegebenenfalls 0,1—0,3 Al zu, um eine gute Haftung auf Stahl zu erhalten. Vor dem Überziehen werden die Teile in üblicher Weise durch Beizen oder Sandstrahlen gereinigt. (F. P. 795 091 vom 22/11. 1935, ausg. 8/11. 1936.) MARKH.

Samuel Epstein, The alloys of iron and carbon; V. I, Constitution. New York: Mc Graw-Hill 1936. (40 S.) 8°. 5.00.

Schweißtechnik. 2. Berlin: VDI-Verl. 1936. 4° = VDI. [Zeitschrift d. Vereines Deutscher Ingenieure.] Sonderh. M. 4.50.

## IX. Organische Industrie.

**Walter Grimme**, Oberhausen-Sterkrade, *Reinigung von Acetylen oder Acetylen enthaltenden Gasen*, die bei der therm. oder elektr. Umwandlung von aliph. KW-stoffen gewonnen wurden, durch eine Behandlung mit H<sub>2</sub> bei 60—100° in Ggw. eines Ni-Kieselgurkatalysators; diese Behandlung wird so durchgeführt, daß keine Hydrierung des Acetylens eintritt. (Can. P. 352 274 vom 10/5. 1934, ausg. 13/8. 1935. D. Prior. 19/5. 1933.) KINDERMANN.

**I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges.**, Deutschland, *Herstellung von Monovinylacetylen*. C<sub>2</sub>H<sub>2</sub> oder solches enthaltende Gase, z. B. Lichtbogengase, werden, gegebenenfalls im Gegenstrom, mit einer Cuprosalzlsg., die z. B. Kochsalz oder BaCl<sub>2</sub> enthält, bei niedrigen Temp. behandelt, so daß die entweichenden Gase von Polymerisationsprodd. des C<sub>2</sub>H<sub>2</sub> u. bei Verarbeitung acetylenarmer Gase auch von C<sub>2</sub>H<sub>2</sub> selbst prakt.

frei sind. Die Cuprosalzlgg. werden in einer besonderen Anlage regeneriert, aus dem dabei entweichenden Gasgemisch werden die Polymerisationsprodd., hauptsächlich *Monovinylacetylen*, abgeschieden. Die Absorptionsfl. wird in den Prozeß zurückgeleitet. (F. P. 792 917 vom 25/7. 1935, ausg. 13/1. 1936. D. Prior. 28/7. 1934. E. P. 445 358 vom 9/10. 1934, ausg. 7/5. 1936.)  
PROBST.

**I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges.**, Deutschland, *Herstellung von Monovinylacetylen*. Man leitet  $C_2H_2$  durch eine  $NH_4Cl$  u. metall. Cu enthaltende, saure Cuprosalzlgg., der *Dispersionsstabilisatoren* zugesetzt sind. Darunter sind Stoffe zu verstehen, die aus Lsgg. in fein verteilter Form ausgeschiedene Körper in ihrer dispersen Verteilung erhalten, z. B. Pflanzenschleime, wasserlösliche Gummiarten, Stoffe mit Gelatinierungsvermögen, wie Agar-Agar, Pektine, ferner Dispergiermittel, wie höhermolekulare echte aliphate. Sulfonsäuren, insbesondere Kondensationsprodd. aus Fettsäuren u. Oxy- oder Aminoalkylsulfonsäuren, Schwefelsäureester höhermolekularer Alkohole oder Oxyalkylamide, alkylierte aromate. Sulfonsäuren, Kondensationsprodd. von Äthylenoxyd mit organ. Verbb., die eine oder mehrere Oxy-, Carboxyl- oder Aminogruppen enthalten, Kondensationsprodd. aus Fettsäuren u. dgl. u. Eiweißabbauprodd., wie Lysalbinsäure, Protalbinsäure, weiterhin Sulfitcelluloseablauge oder die bei der Reinigung von pflanzlichen Ölen erhältlichen Phosphatide, z. B. Lecithine u. dgl. Man erhält auf diese Weise wesentlich höhere Ausbeuten an Umwandlungsprodd. des  $C_2H_2$ . (F. P. 797 642 vom 13/11. 1935, ausg. 1/5. 1936. D. Prior. 14/11. 1934.)  
PROBST.

**Carbide & Carbon Chemicals Corp.**, New York, übert. von: **Granville A. Perkins**, South Charleston, W.-Va., V. St. A., *Herstellung von Chlorbutadien*. Man behandelt *Vinylacetylen* in Ggw. eines in wesentlichen aus Cuprochlorid bestehenden Katalysators u. eines in W. unl., inerten organ. Lösungsm. mit wss. HCl. — Zu einer Lsg. von 100 g  $CaCl_2$  u. 100 g  $CuCl$  in einem Gemisch von 200 cem konz. HCl u. 50 cem W., die Cu-Pulver enthält, setzt man unter Rühren eine Lsg. von 24 g *Monovinylacetylen* in 200 cem Toluol, schüttelt das ganze gut durch u. dest. schließlich die abgetrennte Toluolschicht in Ggw. von W. Die bei 52—55° übergehende Fraktion besteht aus *Chlorbutadien*. An Stelle von  $CaCl_2$  kann  $NH_4Cl$ , KCl oder NaCl verwendet werden.  $CuCl$  kann als solches zugesetzt oder in der Lsg. erzeugt werden. Als organ. Lösungsm. können auch Xylol, Petroleum oder Mineralöle Verwendung finden. (A. P. 2 027 550 vom 15/8. 1931, ausg. 14/1. 1936.)  
PROBST.

**I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges.**, Frankfurt a. M., übert. von: **Walter Reppe** und **Werner Wolff**, Ludwigshafen a. Rh., Deutschland, *Herstellung von Vinyläthern*. Man leitet *Phenole* in Dampfform mit *Acetylen* über erhitzte Zn- oder Cd-Salze organ. Säuren, die auf großoberflächigen Trägerstoffen, wie akt. Kohle oder Bimsstein, niedergeschlagen sind. Aus *Phenolen* werden *Vinylphenyläther* u. aus *Kresolen* *Vinyltolyl-*, aus *Xylenolen* *Vinylxylyl-*, aus *Cyclohexanol* *Vinylcyclohexyl-* u. aus *Benzylalkohol* *Vinylbenzyläther* erhalten. (A. P. 2 017 355 vom 8/12. 1934, ausg. 15/10. 1935. D. Prior. 20/12. 1933.)  
PROBST.

**E. R. Squibb & Sons**, New York, übert. von: **William A. Lott**, Newark, N. Y., V. St. A., *Herstellung von Divinyläthern*. Man erhitzt in einem mit mechan. Rührwerk versehenen Autoklaven *symm. Dihalogenäthyläther* in einer Lsg. von Alkalihydroxyd in Glykol, z. B. Trimethylen-, Äthylen-, Diäthylen-, Propylen-, 2,3-Butylen- oder Amylenglykol, auf ca. 210—240°. (A. P. 2 013 662 vom 24/3. 1934, ausg. 10/9. 1935.)  
PROBST.

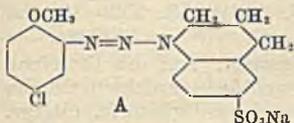
**E. I. du Pont de Nemours & Co.**, übert. von: **George D. Graves**, Wilmington, Del., V. St. A., *Herstellung von Styrol*. Äthylbenzol u. andere aromate. KW-stoffe mit 1 oder 2 Kernen u. mit einer aliphate. Seitenkette von mindestens 2 C-Atomen werden in Dampfform bei 450—700° über schwer reduzierbare *Dehydrierungskatalysatoren* (besonders Ce-Oxyd u. ZnO, auch  $SiO_2$  oder Oxyde des W, U, Mo) geleitet. Man kann so auch Diäthylbenzol, Äthylidiphenyl, Chloräthylbenzol, Isopropylbenzol, Cymol, Ditolyläthan oder Alkylnaphthaline in die entsprechenden *Vinylaryl-KW-stoffe* überführen. (A. P. 2 036 410 vom 20/8. 1929, ausg. 7/4. 1936.)  
KINDERMANN.

**E. I. du Pont de Nemours & Co.**, Wilmington, Del., V. St. A., *Herstellung von Picolinsäure und deren Salzen*. Vgl. A. P. 2 009 043; C. 1935. II. 2447. Nachzutragen: Zu einer Lsg. von 180 (Teilen)  $KMnO_4$  in 2000 W. bei 65° 50  $\alpha$ -Picolin schnell so zugeben, daß die Temp. nicht über 70° steigt. Nach 6—8 Stdn. die h. Lsg. filtrieren, mit HCl auf  $pH = 7-8$  einstellen, Lsg. einengen, auf  $pH = 6-7$  einstellen, mit h. konz. Lsg. von  $CuSO_4$  das Cu-Salz der Picolinsäure fällen. Ausbeute etwa 65%.

(E. P. 447 339 vom 15/11. 1934, ausg. 11/6. 1936. A. Priorr. 15/11. 1933, 29/1. 1934.)

ALTPETER.

E. I. du Pont de Nemours & Co., übert. von: Miles Augustinus Dahlen, Wilmington, Del., V. St. A., *Wasserlösliche Diazoiminoverbindungen*. 13,3 (Teile) *ac-Tetrahydrochinolin* (I) mit 50 Monohydrat 15—16 Stdn. bei 90—95° behandelt, liefern eine 6-Sulfonsäure (II); ebenso 14,7 *ac-Tetrahydrochinolin* (III) eine 6-Sulfonsäure (IV) oder 13,3 I u. Monohydrat sowie 65 $\frac{1}{10}$ ig. Oleum eine 6,8-Disulfonsäure (V) bzw. III eine 6,8-Disulfonsäure (VI). — 15,75 4-Chlor-2-aminanisol (VII) in 60 W. u. 30 HCl 30° B $\acute{e}$  mit 60 Eis u. 7 Nitrit (in 30 W.) diazotieren. Diese Lsg. bei 10° zu einer Lsg. von 21,3 II in 200—300 W., die mit NaOH (äquivalente Menge) u. 15 Na<sub>2</sub>O<sub>3</sub> versetzt ist, zugeben. Es entsteht Verb. A. Ebenso lassen sich IV, V u. VI mit diazotiertem VII umsetzen. (A. P. 2 031 634 vom 3/10. 1934, ausg. 25/2. 1936.) ALTPETER.



## X. Färberei. Organische Farbstoffe.

S. Ueno, S. Yokoyama und Y. Iwakura, *Über die Eigenschaften von Alkylalkalisulfaten, den als Wasch- und Netzmittel verwendeten Derivaten der höheren Fettalkohole*. Es wurden die Alkali- u. NH<sub>4</sub>-Salze der Schwefelsäureester von Cetyl- u. Oleinalkohol auf Löslichkeit, Oberflächenspannung, Wasch- u. Reinigungsvermögen u. dgl. untersucht. Die mittels H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (1,84) bereiteten Ester von Laurin- (aus Cocosfett), Cetyl- u. Oleinalkohol (letztere aus Spermöl) wurden mit NH<sub>3</sub>, KOH u. NaOH neutralisiert; außerdem wurden noch *Gardinol* u. *Igepon* (T) untersucht. Die Löslichkeit wurde bei 25 u. 50° in 0,5—0,01%ig. Konz. geprüft; sie ist am größten beim Oleinstersalz, es folgen die Salze des Laurinesters. Bei höherer Temp. sind sämtliche Salze nahezu klar l. Die NH<sub>4</sub>-Salze sind besser l. als die K-Salze. Oberflächenspannung (nach DU NOÛY): Oberhalb der Konz. von 0,1% ändert sie sich nur wenig mit der Konz. (bis 0,5% $\frac{1}{10}$ ). Bei niedriger Temp. ist die Löslichkeit u. Oberflächenspannung niedriger als bei höherer. Tropfenzahl (Oberflächenspannung gegen Bzn., stalagmometr. nach HILLGER): Niedrigste Tropfenzahl beim Na-Salz des Cetylchwefelsäureesters; die Zahlen sind nicht parallel zur Oberflächenspannung. Das Waschvermögen des Cetylalkalisulfats wurde vielfach unterschätzt. Die Oberflächenspannung gegen Bzn. war abhängig von Konz. u. Temp. Optimale Waschbedingungen: 0,5% $\frac{1}{10}$ ig. Lsg. bei 50°. Schaumkraft: Größte Schaumkraft zeigen die NH<sub>4</sub>-Salze. Gutes Schaumvermögen zeigte das Na-Salz des Laurylschwefelsäureesters bei 25° u. höherer Konz. Bei 50° liefert das Na-Salz des Cetylderiv. die besten Ergebnisse. Im allgemeinen zeigten das Cetyl-, Olein- u. Laurylderiv. bei mäßigen Temp. etwa gleiches Waschvermögen. (J. Soc. chem. Ind., Japan [Suppl.] 38. 603 B—08 B. 1935. Osaka, Univ. [Nach engl. Ausz. ref.])

SCHÖNFELD.

E. V. Romaine und I. E. Knapp, *Das Netzvermögen von dampfdestillierten Pineölen*. Es wird nachgewiesen, daß bei einem Pineöl die Oberflächenspannung gegenüber W. um so geringer, das Netzvermögen bei Baumwolle nach der Emulgierung um so größer ist, je höher sein Geh. an tert. Alkoholen ist. Dieses Verhältnis bleibt bei jedem p<sub>H</sub> das gleiche, obwohl die Unterschiede zwischen tertiäralkoholreichen u. -armen Pineölen bei höheren Alkalikonzz. (p<sub>H</sub> > 10) geringer werden. Im allgemeinen ändert sich die Alkalikonz., die zur Erreichung einer bestimmten Benetzungszeit erforderlich ist, umgekehrt mit dem p<sub>H</sub> der Emulsion, jedoch nicht in geradliniger Funktion. Im Verh. der einzelnen Emulsionsmittel (benutzt werden außer sulfoniertem Ricinusöl, K-Leinölseife, Na-Ölsäureseife u. sulfoniertem Olivenöl verschiedene Prodd. des Handels) werden indessen so große Unterschiede gefunden, daß für ein bestimmtes Pineöl keine genauen p<sub>H</sub>-Angaben gemacht werden können. (Amer. Dyestuff Reporter 25. 341—45. 29/6. 1936. New York, General Naval Stores Co. u. Pensacola, U. S. A., Newport Ind., Inc.)

W. WOLFF.

Erich Quensell, *Zellwolleveredlung*. Für die Färbung von Viscose- u. Cu-Zellwollen als lose Faser (Flocke) kommen hauptsächlich S-, Naphthol- u. Indanthrenfarbstoffe in Betracht. Die zu verwendenden App., das Färben von Kammzug u. die Stückfärberei von Zellwolle- u. Mischgeweben ist geschildert, geeignete Farbstoffe sind angegeben. (Mh. Seide Kunstseide 41. 274—77. Juli 1936.)

SÜVERN.

Emile Duhem, *Färben matter Kunstseiden*. Die Verwendung von Acetochinonfarbstoffen ist beschrieben. (Ind. textile 53. 248—49. Mai 1936.)

SÜVERN.

**Georg Rudolph**, *Das Färben von Geweben aus Wolle und Kunstseide*. Das einbadige Färben von Unitönen u. das Zweibadverf. sind unter Nennung geeigneter Farbstoffe beschrieben. Muster. (Mschr. Text.-Ind. 51. 159—61. Juli 1936.) SÜVERN.

**Emile Duhem**, *Färben von Baumwolle mit Solanblau*. Das Färben unter Verwendung von Na<sub>2</sub>S, NaOH u. Hydrosulfit, von Na-Hydrosulfit konz. Pulver, von Glykose u. Na<sub>2</sub>S u. von Na-Hydrosulfit u. Na<sub>2</sub>S ist behandelt. (Ind. textile 53. 250—51. Mai 1936.) SÜVERN.

**Gerd Nitschke**, *Einiges über das Färben von Teppichgarnen*. Auf die Erzielung bei Tages- u. Lampenlicht stimmender Färbungen ist zu achten, empfohlen werden Palatinecht-, Neolan- u. Nachchromierungsfarbstoffe, weniger Küpenfarbstoffe. (Mschr. Text.-Ind. 51. 185—86. Juli 1936.) SÜVERN.

**Keisuke Yamada, Tadao Noguchi und Koichi Oiwa**, *Untersuchungen über Chinoxalinfarbstoffe*. Von diesen Azinfarbstoffen hat bisher nur das Flavindulin B, C<sub>20</sub>H<sub>17</sub>N<sub>2</sub>Cl, erhalten aus Phenanthrenchinon u. o-Aminodiphenylamin, techn. Wichtigkeit erlangt. Vff. wollen die färber. Eig. dieser Farbstoffklasse eingehender untersuchen. — I. C<sub>20</sub>H<sub>17</sub>N<sub>2</sub>Cl, 1/2 ZnCl<sub>2</sub>. Je 1 Teil Phenanthrenchinon u. o-Aminodiphenylamin in ca. 20 Teilen Fg. auf W.-Bad erhitzt, bis die Farbtintensität nicht mehr zunahm, mit 20 Voll. W. gekocht, mit konz. HCl angesäuert, Filtrat mit ZnCl<sub>2</sub> gefällt. Gelblichrote Nadeln. — C<sub>20</sub>H<sub>17</sub>N<sub>2</sub>Br. Durch Kochen der Schmelze mit verd. HBr. Bräunlichrote Nadeln. — C<sub>20</sub>H<sub>17</sub>N<sub>2</sub>J. Ebenso mit verd. HJ. Schwarze Nadeln. — Die FF. dieser Verbb. liegen über 285° u. sind schwer zu bestimmen. Lsgg. in W. rötlichbraun, rötlich gelb, gelb. Mit NaOH graugrüner, bläulichgelber, gelblichbrauner Nd. Lsgg. in HCl rötlich- bis hellgelb, in konz. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> bläulich- bzw. bräunlichrot. Färbungen auf Baumwolle, Seide u. Wolle zwischen hellgelb u. braun; gute Affinität, besonders für Seide u. Wolle. Echtheit gegen Licht, Waschen, Seife, Alkali, Essigsäure u. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> meist gut. — II. C<sub>21</sub>H<sub>15</sub>N<sub>2</sub>Cl, 1/2 ZnCl<sub>2</sub>. Aus Phenanthrenchinon u. o-Aminomethylanilin wie oben. Braune Nadeln, Zers. 200—205°. — C<sub>21</sub>H<sub>15</sub>N<sub>2</sub>Br, gelbe Nadeln, Zers. 216—217°. — C<sub>21</sub>H<sub>15</sub>N<sub>2</sub>J, bräunlichrote Nadeln, Zers. 195—200°. — Wss. Lsgg. gelb, grünlich fluoreszierend. Mit NaOH hellgrüner, hellgelblichbrauner, hellgraugelber Nd. Lsgg. in HCl rötlichgelb, in konz. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> bräunlichrot. Färbungen braun bis gelb; gute Affinität für Baumwolle. Echtheit meist schlecht. — III. C<sub>22</sub>H<sub>15</sub>N<sub>2</sub>Cl, 1/2 ZnCl<sub>2</sub>. Aus β-Napthochinon u. o-Aminodiphenylamin. Krappbraune Nadeln, Zers. 278 bis 279°. — C<sub>22</sub>H<sub>15</sub>N<sub>2</sub>Br, Nadeln, Zers. 281—282°. — C<sub>22</sub>H<sub>15</sub>N<sub>2</sub>J, rote Nadeln, Zers. 220 bis 221°. — Wss. Lsgg. gelblichrot, bräunlichgelb, rötlichgelb. Mit NaOH bläulichgelb, schwarzer Nd.; hellgelb, gelblichgrüner Nd.; gelb, roter Nd. Lsgg. in HCl rötlichgelb, in konz. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> bräunlichrot bis hellrot. Färbungen gelb bis braun; gute Affinität, besonders für Baumwolle. Echtheit auf Baumwolle meist gut, sonst mäßig oder schlecht. (Bull. chem. Soc. Japan 11. 225—31. März 1936. [Orig.: engl.]) LINDENBAUM.

**Celanese Corp. of America**, Del., übert. von: **William Whitehead**, Cumberland, Md., V. St. A., *Färben von Textilstoffen*, dad. gek., daß man Lsgg. von Farbstoffen in Ölen verwendet, die *sulfoniertes Naphthen* enthalten. Werden die Lsgg. bei der Aufbereitung der Textilstoffe angewendet, so üben sie nur eine schmierende Wrkg. aus u. dienen zur Herst. von Kennfärbungen, die sich mit k. W. wieder entfernen lassen. Soll echt gefärbt werden, so wird bei sauren Farbstoffen zum Färben von tier. Fasern z. B. sauer gedämpft. *Acetatseide* wird bei Anwendung unl. Acetatseidefarbstoffe durch Dämpfen mit W.-Dampf echt gefärbt. (A. P. 2 042 752 vom 2/3. 1934, ausg. 2/6. 1936.) SCHMALZ.

**Celanese Corp. of America**, Del., übert. von: **Herbert Platt**, Cumberland, Md., V. St. A., *Färben von Acetatseide*, dad. gek., daß man mit einem natürlichen Beizenfarbstoff färbt u. dann mit einer Lsg. von Alkalibichromat mit einem Geh. an Alkali-oxalat chromiert. — Ein Mischgewebe aus Naturseide u. Acetatseide, die mit TiO<sub>2</sub> mattiert ist, wird 1 Stde. bei 80° aus einer 3<sup>0</sup>/<sub>10</sub>ig. *Blauholzlg.*, die 0,25% Catechu enthält, im Flottenverhältnis 30:1 gefärbt u. dann 1/2 Stde. mit einer Lsg., die 2% Na-Bichromat u. 1 1/2% Na-Oxalat enthält, nachchromiert. Man erhält eine grünstichig schwarze Färbung. (A. P. 2 042 802 vom 26/1. 1934, ausg. 2/6. 1936.) SCHMALZ.

**Henry Dreyfus**, London, *Färben von Textilstoffen aus Celluloseestern oder Cellulose-äthern*, dad. gek., daß man z. B. *Acetatseide* mit einer Lsg. von wasserunl. Acetatseidefarbstoffen, die mindestens 90% W. oder eine andere flüchtige Fl., die kein Lösungsm. für Acetatseide enthält, behandelt u. den Farbstoff, ohne zu dämpfen oder zu ver-

hängen, durch schnelles Trocknen vermittels Hitze, z. B. durch Überleiten über geheizte Oberflächen, fixiert. (E. P. 446 816 vom 1/10. 1934, ausg. 4/6. 1936.) SCHMALZ.

I. R. Geigy, Akt.-Ges., Basel, Schweiz, *Färben und Drucken von Celluloseestern und Celluloseäthern*, dad. gek., daß man die unter milden Rk.-Bedingungen erhältlichen Kondensationsprodd. aus primären aromat. Aminen, insbesondere p-Aminophenol-äthern u. dem Zwischenprod. der *Naphthazarinherst. aus 1,5-Dinitronaphthalin* aus wss. Suspension anwendet. — 10 kg des nach Patentschrift 108 551 erhältlichen Zwischenprod. werden mit 200 kg Eg. bis zur vollständigen Lsg. gekocht. Dann fügt man langsam eine Lsg. von 200 kg *1-Amino-4-äthoxybenzol* hinzu u. erwärmt das Ganze vorsichtig kurze Zeit auf 100°, bis die blaviolette Lsg. nach Grünblau umgeschlagen ist. Der Farbstoff wird durch Eingießen der Rk.-M. in verd. Säure gewonnen u. färbt *Acetatseide* in grünblauen Tönen von ausgezeichneter Lichtechtheit u. Weißätzbarkeit. (F. P. 796 467 vom 17/10. 1935, ausg. 7/4. 1936. D. Prior. 3/11. 1934.) SCHMALZ.

Imperial Chemical Industries Ltd., London, *Färben von Celluloseestern oder Celluloseäthern, die mit TiO<sub>2</sub> spinnmattiert worden sind, mit Acetatseidefarbstoffen*, dad. gek., daß man die Ware vor oder nach dem Färben mit wasserlöslichen Cr-Verbb., wie Na-Bichromat oder Cr-Fluorid, in wss. Lsg. behandelt. Die Lichtechtheit der Färbungen bleibt dann erhalten. (F. P. 799 912 vom 27/12. 1935, ausg. 23/6. 1936. E. Prior. 27/12. 1934.) SCHMALZ.

I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges., Frankfurt a. M., *Drucken mit Küpenfarbstoffen*, gek. durch die Verwendung von Druckpasten mit einem Geh. an Betainen, wie *Betain, Triäthylbetain, Äthyl-dimethylbetain, Tributylbetain, Benzyl-dibutylbetain, Dimethylisohexylbetain, Trioxyäthylbetain*, die Betaine der *Trimethylamino- u. Tributylamino-benzoesäure*, ferner *Pyridinbetaine*, die sich von *N-Alkylpyridincarbonensäuren* ableiten. — Nach den Beispielen kommt Betain zur Verwendung. Man erhält Druckpasten von erhöhter Gleichmäßigkeit u. verbesserter Druckfähigkeit, erzielt Verbesserung der Fixierung der Farbstoffe u. damit Sicherung gegen schwankende Dampfverhältnisse, gleichmäßigen Ausfall des Druckes u. oft Erhöhung der Farbstärke, ferner besseren Durchdruck u. verbesserte Echtheit der Drucke. Auf *Kunstseide* erhält man gleichmäßige farbtiefe Drucke. (Oe. P. 145 505 vom 29/4. 1935, ausg. 11/5. 1936. D. Prior. 5/5. 1934. E. P. 446 488 vom 22/8. 1934, ausg. 28/5. 1936. Zus. zu E. P. 420 095; C. 1935. I. 4401.) SCHMALZ.

I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges., Frankfurt a. M., *Drucken von Textilstoffen*, gek. durch die Verwendung von Druckpasten mit einem Geh. an aliphat. oder aliphat.-aromat. Sulfonsäuren, die in gerader Kette nicht mehr als 8 C-Atome enthalten, deren Salze, Derivv. u. Additionsprodd., insbesondere *Pyridinium- u. Chinoliniumoxypropan-sulfobetain*. Weiter sind genannt: *Äthan-, Amyl-, Äthensulfonsäure, 1,2-Butylen-3,4-disulfonsäure, Oxyäthansulfonsäure, 2-Oxypropan-1,3-disulfonsäure, 1,3-Dioxybutan-2,4-disulfonsäure, 1-Mercapto-2-oxypropan-3-sulfonsäure, Aminoäthansulfonsäure, Diäthyl-äther-β,β'-disulfonsäure* u. a. m. Die Verbb. erteilen den Farbstoffen ein gutes Durchdringungsvermögen. Die Drucke fixieren rasch u. gleichmäßig. (F. P. 795 683 vom 7/9. 1935, ausg. 19/3. 1936. D. Prior. 7/9. 1934. E. P. 446 265 vom 22/9. 1934, ausg. 28/5. 1936.) SCHMALZ.

I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges., Frankfurt a. M., *Herstellung von Eisfarben auf tierischen Fasern oder Gemischen aus tierischen Fasern und Cellulosefasern*, gek. durch die Verwendung von Grundierungsbädern aus substantiven Oxyverbb., die nur in einem Überschuß an Alkali I. sind, in denen die erforderliche Menge überschüssiger Alkalilauge durch anorgan. Salze von alkal. Rk., wie Na-Silicat, Na-Pyrophosphat, Borax oder Na-Carbonat, ersetzt ist. Die tier. Faser wird weniger geschädigt u. man erhält tiefere u. gleichmäßigere Färbungen als bei Verwendung von Grundierungsbädern, die nur Alkalilauge enthalten. (F. P. 797 140 vom 31/10. 1935, ausg. 21/4. 1936. D. Prior. 31/10. 1934.) SCHMALZ.

I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges., Frankfurt a. M., *Herstellung von Eisfarben*, dad. gek., daß man die Faser mit Lsgg. von Säuren oder Verbb., die durch Hydrolyse oder unter dem Einfluß von Wärme Säure abspalten, behandelt u. dann ein Gemisch aus der substantiven Azokomponente u. einer Diazoaminoverb., welche die I. machende Gruppe in dem nicht an der Kupplung beteiligten Rest enthält, auf die Faser bringt u. die Färbung durch Dämpfen entwickelt. Neben diesen Präparaten können auch andere unter gleichen Bedingungen durch Dämpfen entwickelbare Farbstoffe oder Farbstoffpräparate auf die mit dem sauren Mittel vorbehandelte Faser gedruckt

werden. — Der Vorteil des Verf. besteht darin, daß keine Säure in den Dämpfapp. eingeführt wird u. daß gebräuchliche Küpenfarbstoffdruckpasten neben Eisfarben entwickelt werden können. Weiter können saure Farbstoffe u. deren komplexe Metallverb., Beizenfarbstoffe u. Salze der Schwefelsäureester von Leukoküpenfarbstoffen mitverwendet werden. (F. P. 798 425 vom 29/11. 1935, ausg. 16/5. 1936. D. Prior. 29/11. 1934.)

SCHMALZ.

**I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges.**, Frankfurt a. M., *Grundierungsbäder und Druckpasten für die Herstellung von Eisfarben*, gek. durch einen Geh. an bas. organ. N-Verbb. mit einem Rest von mindestens 8 unmittelbar miteinander verbundenen C-Atomen, die mit den substantiven Azokomponenten, z. B. *2,3-Oxynaphthoesäurearylid*, Salze bilden u. gegebenenfalls Alkalilauge. — 1 Mol. *1'-(6'-Methoxy-2'-oxynaphthalin-3'-carboxylamino)-4-nitronaphthalin* wird zusammen mit 5 Mol. *Trioxymethyl-dodecylammoniumhydroxyd* in h. W. gel. Die Lsg. wird auf 9,5 l gestellt. Ein Mischgewebe aus Baumwolle u. *Viscose* wird mit der Lsg. foulardiert u., gegebenenfalls nach Zwischenrocknung, wird mit diazotiertem *4-Amino-3-methoxydiphenylamin* eine tiefgrüne Färbung entwickelt. — In einem weiteren Beispiel wird das *Kondensationsprod. aus Dodecylamin* u.  $6\frac{1}{2}$  Mol. *Äthylenoxyd* zusammen mit NaOH zum Lösen verwendet. (E. P. 443 638 vom 28/8. 1934, ausg. 2/4. 1936.)

SCHMALZ.

**E. I. du Pont de Nemours & Co.**, Miles Augustinus Dahlen und Robert Eugene Etzelmiller, Wilmington, Del., V. St. A., *Herstellung von Eisfarben*, dad. gek., daß man die mit einem *2,3-Oxynaphthoesäurearylid* grundierte Cellulosefaser mit einem diazotierten *4-Hexahydrobenzoylamino-2,5-dialkoxy-1-aminobenzol* behandelt. Man erhält violette u. blaue Färbungen. (E. P. 447 985 vom 28/11. 1934, ausg. 25/6. 1936.)

SCHMALZ.

**Durand & Huguenin, Akt.-Ges.**, Basel, Schweiz, *Färbepreparate*. Man vermischt die wss., Alkali enthaltenden Pasten der Salze von *Leukoschwefelsäureestern* von *Küpenfarbstoffen* mit *Leim*, *Dextrin*, *Melasse* oder anderen ähnlichen Substanzen, fügt zweckmäßig noch *Harnstoff* hinzu, trocknet die M. unter vermindertem Druck u. pulvert sie. Die Präparate sind beständig u. finden zum *Färben u. Drucken von Textilstoffen* Verwendung. (F. P. 792 611 vom 17/7. 1935, ausg. 7/1. 1936. D. Prior. 21/7. 1934. E. P. 443 998 vom 22/7. 1935, ausg. 9/4. 1936. D. Prior. 21/7. 1934.)

SCHMALZ.

**British Celanese Ltd.**, London, George Holland Ellis und Alexander James Wesson, Spondon b. Derby, England, *Färbepreparat für Mischgewebe aus Celluloseestern oder Celluloseäthern*, z. B. *Acetatseide*, und *Cellulosefasern*, bestehend aus einem wasserunl. Acetatsoidefarbstoff, einem sauren Farbstoff u. einem Verteilungsmittel. Die Präparate sollen frei von W. u. Bestandteilen sein, die in einem Gemisch aus A. u. weniger W. als A. unl. sind. — Die Präparate dienen zum *Färben* von Gebrauchsgegenständen, die aus wss. Bade nicht gefärbt werden können, wie Schuhe oder Damenhändtaschen, u. werden zum Gebrauch in wasserlöslichen organ. Lösungsm. gel., die *Acetatseide* nicht lösen. (E. P. 446 817 vom 2/10. 1934, ausg. 4/6. 1936.)

SCHMALZ.

**Rit Products Corp.**, übert. von: Wolf Kritchevsky, Chicago, Ill., V. St. A., *Färbepreparat für den Haushalt*, bestehend aus einem trockenen Gemisch eines der gebräuchlichen wasserl. Farbstoffe u. einem *Fettalkoholschwefelsäureester* mit mindestens 8 C-Atomen. (A. P. 2 042 473 vom 9/12. 1932, ausg. 2/6. 1936.)

SCHMALZ.

**Imperial Chemical Industries Ltd.**, übert. von: Alfred William Baldwin und Arthur Howard Knight, Manchester, England, *N,N-Dialkylolaniline*. Man erhitzt *2,5-Dimethoxyanilin* (I) 8 Stdn. mit wss. *Äthylenchlorhydrin*, CaCO<sub>3</sub> u. Bentonit (letzterer zwecks besserer Dispergierung des geschmolzenen I) am Rückfluß. Das Prod. hat Kp.<sub>6</sub> 208—216°, F. des Hydrochlorids 148°, des Pikrats 107—108°. — Aus *1-Methyl-3-amino-4-methoxybenzol* ebenso eine Verb. vom Kp.<sub>5</sub> 188—190°. — Aus *2,5-Diäthoxyanilin* eine Verb. vom Kp.<sub>12</sub> 224—230°. — *4-Chlor-2-aminoanisol* liefert eine Verb. vom Kp.<sub>6</sub> 210—215°, F. des Hydrochlorids 147—148°. — *Farbstoffzwischenprod.* (A. P. 2 044 045 vom 27/3. 1934, ausg. 16/6. 1936. E. Prior. 29/3. 1933.)

ALTPETER.

**I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges.**, Frankfurt a. M., *Herstellung von 5-Oxyhydrinden-8-carbonsäure* (I) und *Azofarbstoffen* daraus. Man erhitzt 5-Oxyhydrinden als Alkalisalz mit CO<sub>2</sub> unter Druck, überführt die entstandene I in üblicher Weise in Arylide u. kuppelt in Substanz oder auf der Faser mit Diazoverbb. wasserunl. Amine. — Die Herst. folgender Farbstoffe ist beschrieben: *1-Amino-4-nitrobenzol* oder *1-Amino-2-chlor-5-methoxy-4-benzoylamino*benzol (II) → *5'-Oxyhydrinden-8'-carboxylamino*benzol; *1-Amino-2-methoxy-5-nitrobenzol* oder *2-Amino-4,4'-dichlor-1,1'-diphenyläther* oder *4,4'-Diamino-3,3'-dimethoxydiphenyl* → *2-(5'-Oxyhydrinden-8'-carboxylamino)-naphtha-*

lin; 1-Amino-3-methoxy-5-nitrobenzol oder 1-Amino-2-methyl-5-nitrobenzol (III) oder II  $\rightarrow$  1-(5'-Oxyhydrinden-8'-carboylamino)-2,4-dimethoxy-5-chlorbenzol; 2-Amino-4-chlor-1,1'-diphenyläther  $\rightarrow$  1-(5'-Oxyhydrinden-8'-carboylamino)-2,5-dimethoxy-4-chlorbenzol; 1-Amino-2-methoxy-4-nitrobenzol oder 1-Amino-2-methyl-4-nitrobenzol oder III  $\rightarrow$  4,4'-Di-(5'-oxyhydrinden-8'-carboylamino)-3,3'-dimethoxydiphenyl. — Die Farbstoffe färben in olivbraunen bis braunschwarzen Tönen. (F. P. 794 607 vom 5/9. 1935, ausg. 21/2. 1936. D. Priorr. 4/10. u. 8/11. 1934.) SCHMALZ.

**Gesellschaft für Chemische Industrie in Basel**, Basel, Schweiz, Herstellung von Farbstoffzwischenprodukten und Azofarbstoffen daraus, dad. gek., daß man 1,3-Diaminooxynaphthaline mit Acylierungsmitteln behandelt u. die Acylinoverbb. zum Aufbau von Azofarbstoffen verwendet. — Die Herst. folgender Farbstoffe ist beschrieben: Anilin  $\rightarrow$  1,3-Dibenzoyldiamino-8-oxynaphthalin-7-sulfonsäure; 1-Amino-2-methylbenzol  $\rightarrow$  1,3-Di-(3'-acetylamino-benzoylamino)-8-oxynaphthalin-6-sulfonsäure; reduziertes Kondensationsprod. aus 1 Mol. 1,3-Diamino-8-oxynaphthalin-6-sulfonsäure u. 2 Mol. 4-Methyl-3-nitrobenzoylchlorid (I)  $\rightleftharpoons$  2 Mol. 4-Methyl-1,3-diaminobenzol; 1-Amino-8-oxynaphthalin-3,6-disulfonsäure (II)  $\rightarrow$  1-Aminonaphthalin (III)  $\rightarrow$  1,3-Di-(4'-aminobenzoylamino)-8-oxynaphthalin-6-sulfonsäure (IV); II  $\rightarrow$  Kresidin (V) oder VI  $\rightarrow$  IV; II  $\rightarrow$  III  $\rightarrow$  I; 2-Aminonaphthalin-4,8-disulfonsäure  $\rightarrow$  III oder V oder VI oder I-Amino-2,5-dimethylbenzol  $\rightarrow$  1,3-Di-(3'-aminobenzoylamino)-8-oxynaphthalin-6-sulfonsäure (VII); II  $\rightarrow$  III  $\rightarrow$  1-Aminonaphthalin-6- u. -7-sulfonsäure  $\rightarrow$  IV oder VII. — Die Farbstoffe färben je nach Zus. Wolle oder Baumwolle in gelben, roten u. blauen Tönen. (F. P. 795 748 vom 27/9. 1935, ausg. 20/3. 1936. Schwz. Prior. 29/9. 1934.) SCHMALZ.

**Gesellschaft für Chemische Industrie in Basel**, Basel, Schweiz, Herstellung von 2-Oxydiphenylendioxyd (I) und Azofarbstoffen daraus, dad. gek., daß man in 2-Amino- oder 2-Halogendiphenylendioxyd in bekannter Weise die OH<sub>2</sub>-Gruppe oder das Halogenatom durch die OH-Gruppe ersetzt oder 2-Bromdiphenylendioxyd im geschlossenen Gefäß längere Zeit in Ggw. von Cu als Katalysator mit wss. Lsgg. kaust. Alkalien auf Temp. von etwa 230° erhitzt u. das so erhaltene I mit Diazo-, Diazoazoverbb. der arom. oder heterocycl. Reihe kuppelt. — Beschrieben ist die Herst. der Farbstoffe: 1-Aminobenzol-4-sulfonsäure oder 2-Amino-4-chlor-1,1'-diphenyläther  $\rightarrow$  I, von denen der erste Wolle braunorange, der letzte Baumwolle nach Art der Eisfarben lebhaft braunrot färbt. (F. P. 799 627 vom 20/12. 1935, ausg. 16/6. 1936. Schwz. Prior. 28/12. 1934.) SCHMALZ.

**I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges.**, Frankfurt a. M., Herstellung von Azofarbstoffen, dad. gek., daß man Azofarbstoffe, die sich von heterocycl. Aminen mit der Gruppe  $\text{—N=C—NH—}$  ableiten, zum Aufbau von Azofarbstoffen verwendet u. die

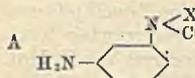
$\text{NH}_2$   
Azofarbstoffe durch Behandeln mit feinverteilten Schwermetallen oder deren Verb. in komplexe Metallverb. umwandelt. — Die Herst. folgender Farbstoffe ist beschrieben: Aminotetrazol (I)  $\rightarrow$  1-(2'-Chlorphenyl)-3-methyl-5-pyrazolon oder 1-Phenyl-3-methyl-5-pyrazolon oder 1-(2',5'-Dichlorphenyl)-3-methyl-5-pyrazolon oder 1-(2'-Sulfo-phenyl)-3-methyl-5-pyrazolon oder 1-(2'-Sulfo-5'-chlorphenyl)-3-methyl-5-pyrazolon; Phenylguanazol (II)  $\rightarrow$  1-(2'-Chlor-5'-sulfo-phenyl)-3-methyl-5-pyrazolon; II  $\rightarrow$  2-Amino-8-oxynaphthalin-6-sulfonsäure (sauer); II  $\rightarrow$  2-Amino-5-oxynaphthalin-7-sulfonsäure (III)  $\rightleftharpoons$  4,4'-Diaminodiphenyl-2,2'-dicarbonsäure (IV); I  $\rightarrow$  2-(2',3'-Oxyphenylamino)-naphthalin; I  $\rightarrow$  2-Oxynaphthalin; I  $\rightarrow$  1,3-Dioxybenzol (V)  $\rightleftharpoons$  4,4'-Diaminodiphenyl (VI) oder 4,4'-Diamino-3,3'-dimethoxydiphenyl (VII) oder 4,4'-Diaminodiphenylharnstoff oder 4,4'-Diaminodiphenylamin (VIII); I  $\rightarrow$  III  $\rightleftharpoons$  IV oder VI oder VII oder VIII; I  $\rightarrow$  III  $\leftarrow$  VI  $\rightarrow$  I-Oxybenzol-2-carbonsäure (IX); I  $\rightarrow$  V  $\leftarrow$  VI  $\rightarrow$  IX; Aminotriazol-carbonsäure (X)  $\rightarrow$  III  $\rightleftharpoons$  VII; X  $\rightarrow$  IX; X  $\rightarrow$  8-Aminochinaldin  $\rightarrow$  2-Phenylamino-oxynaphthalin-7-sulfonsäure; Aminotriazol (XI)  $\rightarrow$  III  $\rightleftharpoons$  VII; Aminomethyltriazol  $\rightarrow$  III  $\rightleftharpoons$  VII; XI  $\rightarrow$  1,3-Diaminobenzol (XII)  $\rightleftharpoons$  IV; XI  $\rightarrow$  V  $\rightleftharpoons$  IV; 1-Methyl-3-phenyl-5-pyrazolon  $\leftarrow$  IV  $\rightarrow$  III  $\leftarrow$  X; I  $\rightarrow$  1-Acetoacetylamino-2-methylbenzol  $\leftarrow$  I; I  $\rightarrow$  XII  $\rightleftharpoons$  VII. — Bei sämtlichen Farbstoffen erfolgt die Behandlung mit den metallabgebenden Mitteln auf der Faser. Man erhält je nach Zus. der Farbstoffe auf Baumwolle nachgekupfert gelbe, rote u. blaue, hauptsächlich jedoch braune Färbungen. (F. P. 796 278 vom 14/10. 1935, ausg. 3/4. 1936. D. Prior. 17/10. 1934. E. P. 446 746 vom 31/10. 1934, ausg. 4/6. 1936.) SCHMALZ.

**I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges.**, Frankfurt a. M., Herstellung von Azofarbstoffen, dad. gek., daß man Diazoverbb. mit py-Tetrahydro-7-oxynaphthopyridin (I) sauer

kuppelt. — Die Herst. folgender Farbstoffe ist beschrieben: *1-Amino-4-nitrobenzol* oder *1-Amino-2-chlor-4-nitrobenzol* oder *1-Amino-2-methoxy-4-nitrobenzol* oder *5-Nitro-2-amino-1-oxybenzol* oder *1-Amino-3-nitrobenzol* oder *1-Amino-2-methoxy-4-nitro-5-chlorbenzol* oder *1-Amino-2-methyl-4-nitrobenzol* oder *1-Amino-2-methyl-5-nitrobenzol* oder *1-Amino-4-nitrobenzol-2-sulfonsäure* oder *1-Amino-2,4-dinitrobenzol* oder *1-Amino-2,4-dinitro-6-brombenzol* → I. — Die unl. Farbstoffe färben *Acetatseide* in violetten bis blauen, insbesondere grünstichig blauen u. grünen Tönen. (F. P. 796 306 vom 15/10. 1935, ausg. 4/4. 1936. D. Priorr. 17/10. u. 23/11. 1934. E. P. 446 745 vom 31/10. 1934, ausg. 4/6. 1936.)

SCHMALZ.

**I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges.**, Frankfurt a. M., *Herstellung von Azofarbstoffen*, dad. gek., daß man diazotierte Amine von der Zus. A, worin X einen arom. oder aliph. Rest, von mindestens 3 C-Atomen, die ringförmig verbunden sein können, darstellt u. Y einen aliph., hydroaromat. oder arom. Rest oder eine Alkoxygruppe bedeutet, mit *1-Aryl- oder 1-Alkyloxyacetylaminobenzol* oder *1-Alkyloxyacetylaminobenzol* kuppelt. — Die Herst. folgender Farbstoffe ist beschrieben:



oder *4,6-disulfonsäuren* kuppelt. — Die Herst. folgender Farbstoffe ist beschrieben: *1-Amino-4-N-cyclohexylacetylaminobenzol* (I) → *1-n-Butoxyacetylaminobenzol* oder *1-Amyloxyacetylaminobenzol* oder *1-Cyclohexyloxyacetylaminobenzol* oder *8-oxynaphthalin-4,6-disulfonsäure*; I → *1-(2'-Chlorphenoxyacetylaminobenzol)* oder *8-oxynaphthalin-4,6-disulfonsäure*; *1-Amino-4-N-cyclohexylbenzoylaminobenzol* oder *4-N-(p'-methylcyclohexyl)acetylaminobenzol* oder *4-N-(o'-methylcyclohexyl)acetylaminobenzol* oder *4-N-cyclohexylmethoxyacetylaminobenzol* oder *4-N-cyclohexylphenoxyacetylaminobenzol* oder *1-Aminobenzol-4-N-cyclohexylurethan* oder *1-Amino-4-N-cyclohexylacetylaminobenzol-2-sulfonsäure* → *1-(4'- oder 2'-methoxyphenoxyacetylaminobenzol)* oder *8-oxynaphthalin-4,6-disulfonsäure*; *1-Amino-4-N-n-butylacetylaminobenzol* oder *1-Amino-4-N-isobutyl- oder 4-N-propyl- oder 4-N-benzyl- oder 4-N-amylacetylaminobenzol* oder *1-Amino-4-N-n-butylacetylaminobenzol-2- oder -3-methylbenzol* oder *1-Amino-3-N-phenylacetylaminobenzol* oder I → *1-(2'-Chlorphenoxyacetylaminobenzol)* oder *1-(2'-Chlorphenoxyacetylaminobenzol)* oder *8-oxynaphthalin-4,6-disulfonsäure*. — Die Farbstoffe färben Wolle in Scharlachtönen. (F. P. 797 425 vom 8/11. 1935, ausg. 27/4. 1936. D. Priorr. 9/11. 1934.)

SCHMALZ.

**I. R. Geigy, Akt.-Ges.**, Basel, Schweiz, *Herstellung von Azofarbstoffen*. Zu Schwz. P. 178 818 (C. 1936. I. 3023) ist folgendes nachzutragen: Es können noch folgende Farbstoffe hergestellt werden: *4-Nitro-2-amino-1-oxybenzol-6-sulfonsäure* → *4-tertiäres Amyl-1-oxybenzol* oder *4-Isobutyl-2-methyl-1-oxybenzol* oder *4-tertiäres Butyl-1-oxybenzol*. Auf Wolle werden ebenfalls nachchromiert gelbstichige Brauntöne erhalten. (F. P. 796 510 vom 19/10. 1935, ausg. 9/4. 1936. Schwz. Priorr. 5/11. 1934. Schwz. PP. 181 715—181 717 vom 5/11. 1934, ausg. 16/3. 1936. Zuss. zu Schwz. P. 178 818; C. 1936. I. 3023.)

SCHMALZ.

**Gesellschaft für Chemische Industrie in Basel**, Basel, Schweiz, *Herstellung von Azofarbstoffen*, dad. gek., daß man diazotierte *1-Aminobenzol-2-alkyl* oder *2-aralkylsulfone*, die keine NO<sub>2</sub>- oder Acylaminogruppe in p-Stellung zur NH<sub>2</sub>-Gruppe enthalten, mit Azokomponenten kuppelt, in denen eine NH<sub>2</sub>-Gruppe die Kupplung bestimmt. — Die Herst. folgender Farbstoffe ist beschrieben: *1-Aminobenzol-2-methylsulfon* (I) → *Äthylbenzylaminosulfonsäure* oder *2-Amino-8-oxynaphthalin-6-sulfonsäure* (II); *1-Amino-5-chlorbenzol-2-methylsulfon* → II; *1-Aminobenzol-2-benzylsulfon* → II; I oder *1-Aminobenzol-2-äthylsulfon* (III) → *p-Kresidin*; I oder III → *Dimethylaminobenzol*; *1-Aminobenzol-2-methylsulfon-4-sulfonsäure* → *2-Aminonaphthalin* oder *2-Äthylaminonaphthalin* oder *2-Amino-8-oxynaphthalin*. — Die Kupplung der *2-Aminonaphthaline* erfolgt sauer. Die Farbstoffe färben je nach Zus. tier. Fasern oder *Acetatseide*, auch im Zeugdruck, in orangen, roten, violetten u. gelben Tönen. (F. P. 795 734 vom 25/9. 1935, ausg. 20/3. 1936. Schwz. Priorr. 29/8. 1934. Schwz. P. 180 959 vom 28/9. 1934, ausg. 17/2. 1936.)

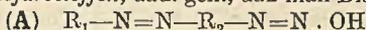
SCHMALZ.

**Imperial Chemical Industries Ltd.**, London, *Herstellung von Monoazofarbstoffen* nach D. R. P. 625 850, dad. gek., daß man diazotiertes *2,6-Dichlor-(I)* oder *2,6-Dibrom-(II)* oder *2-Chlor-6-brom-4-nitro-1-aminobenzol* (III) hier mit in p-Stellung zur Aminogruppe kuppelnden Schwefelsäureestern von *Oxypropylaminobenzol* oder *N-Alkyloxypropylaminobenzolen* kuppelt oder die unl. Azofarbstoffe in die Schwefelsäureester überführt. — Die Herst. folgender Farbstoffe ist beschrieben: I oder II oder III → *Schwefelsäureester des N-Methyl- oder N-Äthyl-γ-n-oxypropylaminobenzol*. — Die Farbstoffe färben *Acetatseide* aus saurem, neutralem oder alkal. Bade je nach Zus. in orangebraunen bis rot-

braunen Tönen von guter Ätzbarkeit, auch im Druck. Sie sind auch zum Färben von Wolle, Seide, zimmerschwerter Seide u. Leder verwendbar. (D. R. P. 628 961 Kl. 22a vom 6/6. 1935, ausg. 20/4. 1936. E. Priorr. 13/10. u. 6/12. 1934. Zus. zu D. R. P. 625 850; C. 1936. I. 5515.) SCHMALZ.

**Chemische Fabrik vormals Sandoz**, Basel, Schweiz, *Herstellung von Monoazofarbstoffen*. Zu Schwz. P. 178 820 (C. 1936. I. 4809) sind folgende Farbstoffe nachzutragen: 1-Aminobenzol-2-sulfonsäuredimethylamid oder 1-Aminobenzol-2-sulfonsäurecyclohexylamid  $\rightarrow$  2-Amino-8-oxynaphthalin-6-sulfonsäure (sauer). — Die Farbstoffe färben Wolle in gleichmäßigen roten Tönen. (F. P. 798 038 vom 20/11. 1935, ausg. 8/5. 1936. Schwz. Prior. 21/11. 1934.) SCHMALZ.

**Gesellschaft für Chemische Industrie in Basel**, Basel, Schweiz, *Herstellung von wasserunlöslichen Azofarbstoffen*, dad. gek., daß man Diazoazoverbb. von der Zus. A.,



worin R<sub>1</sub> u. R<sub>2</sub> Bzl.- oder Naphthalinreste bedeuten, von denen einer durch eine Alkoxygruppe in o-Stellung zur Azogruppe substituiert ist, in Substanz oder auf der Faser mit 3-Oxy-1,2-benzofluorenol (I) kuppelt. — Die Herst. folgender Farbstoffe ist beschrieben: 4'-Chlor-4-amino-3-methoxy-6-methyl-1,1'-azobenzol oder 4'-Chlor-4-amino-2,5-diäthoxy-1,1'-azobenzol oder 3-Chlor-4-amino-2',5'-diäthoxy-1,1'-azobenzol oder 4-Amino-2,5-diäthoxy-3'-methyl-1,1'-azobenzol oder 2'-Äthoxybenzol-1',4-azo-1-Aminonaphthalin  $\rightarrow$  I. — Die Farbstoffe färben in schwarzen, sehr lichtechten Tönen (F. P. 796 190 vom 7/10. 1935, ausg. 31/3. 1936. Schwz. Prior. 13/10. 1934. Oe. P. 146 184 vom 4/9. 1935, ausg. 10/6. 1936. Schwz. Prior. 13/10. 1934.) SCHMALZ.

**Soc. An. des Matières Colorantes et Produits Chimiques de Saint-Denis und André Wahl**, Seine, Frankreich, *Herstellung von unlöslichen Azofarbstoffen auf der Faser*, dad. gek., daß man ein Salz der 2-Aminonaphthalin-1-sulfonsäure (I) oder einer 2-Arylamino-naphthalin-1-sulfonsäure auf die Faser bringt u. den Farbstoff mit Diazoazoverbb. wasserunl. Amine entwickelt. — Baumwolle wird mit I getränkt, abgequetscht, bei 50–60° getrocknet u. mit diazotiertem 1-Amino-4-nitrobenzol (II) entwickelt. Man erhält eine violette Färbung. — Weiterhin ist die Herst. folgender Farbstoffe beschrieben: 1-Amino-4-chlorbenzol oder 1-Amino-2-nitro-4-chlorbenzol oder 4,4'-Diamino-3,3'-dimethoxydiphenyl oder 1-Amino-3-nitrobenzol oder II  $\rightarrow$  2-Phenylaminonaphthalin-1-sulfonsäure (III); 1-Amino-3-chlorbenzol  $\rightarrow$  III (im Zeugdruck). — Die Farbstoffe färben je nach Zus. in orangen, roten, violetten Tönen u. können auch auf Wolle hergestellt werden. Die SO<sub>2</sub>H-Gruppe in 1-Stellung wird abgespalten, so daß o-Aminoazofarbstoffe entstehen. (F. P. 795 802 vom 24/12. 1934, ausg. 23/3. 1936.) SCHMALZ.

**I. R. Geigy, Akt.-Ges.**, Basel, Schweiz, *Herstellung von o-Oxyazofarbstoffen*, dad. gek., daß man o-Oxydiazoverbb. mit 2-Acylamino-6-oxynaphthalin-8-sulfonsäuren kuppelt. — Die Herst. folgender Farbstoffe ist beschrieben: 2-Amino-6-nitro-4-methyl-1-oxybenzol (I)  $\rightarrow$  2-Acetylamino-6-oxynaphthalin-8-sulfonsäure (II); 4-Chlor-2-amino-1-oxybenzol-6-sulfonsäure (III)  $\rightarrow$  II oder 2-Chloracetylamino-6-oxynaphthalin-8-sulfonsäure (XII); I  $\rightarrow$  XII; 4-Nitro-2-amino-1-oxybenzol-6-sulfonsäure (IV)  $\rightarrow$  2-Benzoylamino-6-oxynaphthalin-8-sulfonsäure (V); 4-Chlor-2-amino-1-oxybenzol (VI)  $\rightarrow$  V; 5-Nitro-2-amino-1-oxybenzol (VII)  $\rightarrow$  2-(4'-Methylphenylsulfoylamino)-6-oxynaphthalin-8-sulfonsäure (VIII); VI oder 4,6-Dichlor-2-amino-1-oxybenzol (IX) oder 4-Nitro-2-amino-1-oxybenzol (X) oder VII oder 2-Amino-4,6-dinitro-1-oxybenzol oder 2-Amino-1-oxybenzol-4-sulfonsäure oder 6-Methyl-2-amino-1-oxybenzol-4-sulfonsäure oder IV oder VI oder 6-Nitro-2-amino-1-oxybenzol-4-sulfonsäure (XI)  $\rightarrow$  II; IX  $\rightarrow$  V; X oder VII oder I oder 4-Methyl-2-amino-1-oxybenzol-6-sulfonsäure oder III oder XI  $\rightarrow$  V; VI oder I oder III oder XI  $\rightarrow$  VIII. — Die Farbstoffe färben Wolle nachchromiert in grauen bis blaugrauen, violetten u. blauen Tönen je nach Zus. (F. P. 797 017 vom 28/10. 1935, ausg. 20/4. 1936. Schwz. Prior. 10/11. 1934. E. P. 445 999 vom 7/11. 1935, ausg. 21/5. 1936. D. Prior. 10/11. 1934.) SCHMALZ.

**Chemische Fabrik vormals Sandoz**, Basel, Schweiz, *Herstellung von Disazofarbstoffen*. Zu Schwz. P. 180 406 (C. 1936. I. 4627) sind folgende Farbstoffe nachzutragen: Phenol (II)  $\leftarrow$  4,4'-Diaminodiphenyl-2,2'-disulfonsäure (I)  $\rightarrow$  2-Phenylamino-8-oxynaphthalin-6-sulfonsäure (alkal.); II  $\leftarrow$  4,4'-Diaminodiphenyl-2,2'-disulfonsäure-5,5'-dicarbonsäure  $\rightarrow$  2-Oxynaphthalin-6,8-disulfonsäure (III); II  $\leftarrow$  4,4'-Diamino-3,3'-dimethyldiphenyl-6,6'-disulfonsäure (IV)  $\rightarrow$  III; II  $\leftarrow$  I  $\rightarrow$  III; II  $\leftarrow$  4,4'-Diaminodiphenyl-3,3'-disulfonsäure  $\rightarrow$  III; II  $\leftarrow$  IV  $\rightarrow$  1-Oxynaphthalin-4-sulfonsäure. Es kann Veresterung mit p-Toluolsulfonsäurechlorid auch hier erfolgen. Die Farbstoffe färben

Wolle je nach Zus. in orangen bis roten Tönen. (F. P. 798 107 vom 22/11. 1935, ausg. 9/5. 1936. Schwz. Prior. 22/11. 1934.) SCHMALZ.

**Gesellschaft für Chemische Industrie in Basel**, übert. von: **Joseph Gyr** und **Otto Kaiser**, Basel, Schweiz, *Herstellung von Polyazofarbstoffen*, dad. gek., daß man Monoazofarbstoffe aus diazotierter *1-Amino-8-oxynaphthalin-3,6-disulfonsäure* u. Amino-benzolen, die in 2,5-Stellung Alkyl oder Alkoxygruppen enthalten, diazotiert u. mit Kondensationsprodd. aus 1 Mol. *Cyanurchlorid* (III), 1 Mol. *1-Amino-8-oxynaphthalin-3,6-* oder *-4,6-disulfonsäure*, 1 Mol. eines primären oder sekundären Amins u. 1 Mol. eines gelben Aminoazofarbstoffes kuppelt. — Die Herst. folgender Farbstoffe ist beschrieben: *1-Amino-8-oxynaphthalin-3,6-disulfonsäure* (I) → *1-Amino-2-methoxy-5-methylbenzol* (II) → Kondensationsprod. aus III, I, *4-Amino-4'-oxy-1,1'-azobenzol-3'-carbonsäure* (IV) u. *Methylaminobenzol* (V); I → II → Kondensationsprod. aus III, I, IV u. *Methylamin* (VI) oder *Diäthylamin* oder V; I → II → Kondensationsprod. aus III, I, V u. *4-Amino-3'-methyl-4'-oxy-1,1'-azobenzol-5'-carbonsäure* oder *4-Amino-1,1'-azobenzol* oder *4-Amino-3-methoxy-1,1'-azobenzol-3'-sulfonsäure* oder *4-Amino-4'-oxy-1,1'-azobenzol* oder *4-Amino-2'-oxy-5'-methyl-1,1'-azobenzol* oder *4-Amino-4'-oxy-3'-methyl-1,1'-azobenzol* oder *4-Amino-4'-oxy-2'-methyl-1,1'-azobenzol* oder *4-Amino-4'-oxy-2',5'-dimethyl-1,1'-azobenzol*; I → *1-Amino-2,5-dimethylbenzol* → Kondensationsprod. aus III, I, IV u. V; I → *1-Amino-2,5-dimethoxybenzol* → Kondensationsprod. aus III, I, *3-Amino-4'-oxy-1,1'-azobenzol-3'-carbonsäure* u. V oder VI. — Die Farbstoffe sind kalckete u. färben Cellulosefasern, insbesondere *Viscoseide*, in lebhaften grünen Tönen. (A. P. 2041 829 vom 10/12. 1932, ausg. 26/5. 1936. Schwz. Prior. 17/12. 1931.) SCHMALZ.

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

**H. Kemner**, *Die Veredelung des Kolophoniums*. Kurze Angaben über die Verarbeitung des Kolophoniums aus Kalkharz, Harzester, Mischester mit Kopalen u. auf KM-Harz. Eigg. der aus verschiedenen Handelsprodd. erhältlichen Öllacke. (Farbe u. Lack 1936. 303—04. 24. Juni.) W. WOLFF.

**R. W. Aldis**, *Härte von Schellack*. Bei Erhitzen auf etwa 120° verwandelt sich Schellack in eine hornartige M.; das Prod. schm. nicht beim n. F. des Lackes. Das Härten wird verzögert durch Alkalien u. Lösungsm. u. beschleunigt durch Säuren, esterbildende Katalysatoren, NH<sub>3</sub>, Hexamethylentetramin, Harnstoff, Thioharnstoff u. dgl. Druck verzögert die Härtung von Schellack, während er bei Bakelit entgegengesetzt wirkt. Wird der gehärtete Schellack unter Druck erhitzt, so wird er wieder schmelzbar. Die Beschleuniger der Schellackhärtung, wie Harnstoff u. dgl., wirken bereits bei Raumtemp. Ein harnstoffhaltiger Schellackfilm zeigte schon nach einigen Tagen Unlöslichkeit in A., größere Härte u. Widerstandsfähigkeit gegen H<sub>2</sub>O; ohne Harnstoffzusatz würden diese Eigg. erst nach Jahren auftreten. (Sci. and Cult. 1. 186—87. 1935. Ranchi.) SCHÖNFELD.

**E. Mertens** und **L. Hellinckx**, *Die Acetylierung des Congokopals*. 1 kg heller durchscheinender Congokopal wird 5 Tage mit einer Mischung von 2 l Eg. u. 0,5 l Essigsäureanhydrid behandelt, von ungel. Ausgangsmaterial befreit u. aus der klaren Lsg. durch Vakuumdest. das unveränderte Acylierungsgemisch entfernt. Man erhält in einer Ausbeute von 30% eine *Acetokopal* genannte harzartige M., C<sub>24</sub>H<sub>36</sub>O<sub>4</sub>; F. 66°, E. 34,7° (KRÄMER-SARNOW), D<sub>4</sub><sup>15</sup> 1,03900. D<sub>4</sub><sup>100</sup> 0,99683, SZ. 121, VZ. 257, AZ. 136 bis 131, JZ. 129, n<sub>D</sub><sup>20</sup> 1,5267, R<sub>L</sub> = 0,2955. (Congr. Chim. ind. Bruxelles 15. II. 813—816. 1935.) W. WOLFF.

**R. Houwink**, *Kunsthharze. Bildung, Eigenschaften und Zukunftsmöglichkeiten*. Vortrag. (Oil Colour Trades J. 90. 185—86. 17/7. 1936.) W. WOLFF.

**A. J. Buck**, *Die geschichtliche Entwicklung der Phenol-Formaldehyd-Kunsthharze*. (Brit. Plastics mould. Products Trader 7. 499—500. 583—84. 590. 8. 54—56. 1936.) W. WOLFF.

**Eug. Mertens** und **M. Fonteyn**, *Einige Angaben bezüglich des Bildungsmechanismus der Benzaldehyd-Resorcinharze*. Vff. haben gefunden, daß ein Harz mit in elektro-techn. Hinsicht interessanten Eigg. entsteht, wenn man Resorcin mit überschüssigem Benzaldehyd in Ggw. alk. Katalysatoren reagieren läßt. Das beste Prod. wird mit 2 Moll. Benzaldehyd auf 1 Mol. Resorcin erhalten. Von der Annahme ausgehend, daß sich im 1. Stadium der Rk. *Phenyl-[2,4-dioxyphenyl]-carbinol* bildet, haben Vff. versucht, diese Verb. zu synthetisieren. Prodd. von annähernd richtiger Zus. wurden wie folgt erhalten: 1. Molare Mengen der Komponenten mit überschüssiger NaOH in der

Kälte u. in N<sub>2</sub> kräftig emulgiert, dunkelrote Fl. angesäuert, hellgelbes Prod. mit h. W. gewaschen u. im Vakuum bei 80° getrocknet. 2. Molare Mengen der Komponenten mit 0,5% alkoh. NaOH in N<sub>2</sub> 2 Stdn. auf 100° erhitzt, in 5%ig. NaOH gegossen, einige Min. geschüttelt, dunkelrote Lsg. angesäuert usw. Das Carbinol ist in den üblichen Solvenzien wl. oder unl., verkohlt ohne F., gibt in Nitrobenzol eine kaum wahrnehmbare Gefrierpunkterniedrigung u. scheint daher stark assoziiert zu sein. Durch längeres Erhitzen desselben bis auf 180° entsteht kein Harz. Erhitzt man aber 6 g Carbinol mit 3 g Benzaldehyd u. 0,01 g NaOH (in 10%ig. alkoh. Lsg.) 24 Stdn., so erhält man das eingangs erwähnte Harz. (Bull. Soc. chim. Belgique 45. 186—88. April 1936. Löwen [Louvain], Univ.)

LINDENBAUM.

**H. I. Waterman und A. R. Veldman**, *Die Herstellung von Preßpulvern auf der Grundlage von Phenolharzen*. Übersicht über verschiedene Verff. zur Reinigung bzw. Geruchlosmachung von Preßpulvern mittels Extraktion u. durch Kuppeln mit diazotierten Aminen, sowie über die Herst. von Kunststoffmassen aus Phenolformaldehydharzen u. Kautschuk. (Congr. Chim. ind. Bruxelles 15. II. 587—91. 1935.) W. WOLFF.

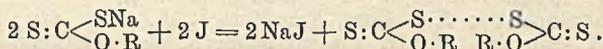
**A. Greth**, *Preßharz, der neueste Formstoff der Klasse der Phenoplaste*. Kurze Angaben über Eigg., Verarbeitung u. Verwendung. (Gummi-Ztg. 50. 711. 10/7. 1936. Wiesbaden-Biebrich, Lab. d. Chem. Fabr. Dr. KURT ALBERT G. m. b. H.) W. WOLFF.

**V. E. Yarsley**, *Cellulosetriacetat*. Überblick über die Konst. der Cellulose u. über die bisherigen Verff. zur Herst. des Triacetats sowie über dessen Abbau zu leichterl. Prodd. Allgemeine Beschreibung der Methoden zur Gewinnung von faserigem Triacetat unter besonderer Berücksichtigung einiger spezieller Verff., die neuerdings in der Patentliteratur beschrieben wurden. Zusammenstellung der physikal. u. mechan. Eigg., der Lsg. u. Plastifizierung des Triacetats. (Brit. Plastics mould. Products Trader 7. 306—07. 366—67. 372. 480—84. 585—86. 1936.) W. WOLFF.

**Mienes**, *Über die Herstellung und Eigenschaften von Formstücken aus thermoplastischen Massen*. Kurzer Überblick. (Plast. Massen Wiss. Techn. 6. 232—35. Juli 1936.) W. WOLFF.

**E. F. Metzinger**, *Nitrolackanalyse*. (Paint, Oil chem. Rev. 98. Nr. 10. 18—30. 14/5. 1936.) WILBORN.

**B. Sermais**, *Ein neues Verfahren zum Nachweis von alkoholischen Lösungsmitteln und Weichmachungsmitteln*. Das Verf. beruht auf der Überführbarkeit der Alkohole mittels CS<sub>2</sub> in Ggw. von Alkali in Xanthogenate u. deren Kondensation durch J nach der Gleichung:



Aus dem Verbrauch an J wird auf das Mol.-Gew. des ursprünglich vorliegenden Alkohols geschlossen. — Man versetzt ungefähr 1,2 Mol. des zu bestimmenden Alkohols (dessen Mol.-Gew. aus reinen physikal. Daten geschätzt wird) mit 1 Mol. KOH, löst u. versetzt allmählich mit dem gleichen Vol. wasserfreien Ä. u. darnach mit etwa 1,5 Mol. CS<sub>2</sub>, wonach ein gelber Nd. ausfällt, der nach Zusatz von weiteren 2 Voll. Ä. abfiltriert u. mit Ä. gewaschen wird. Zur Reinigung löst man in wenig w. Ä. u. fällt unter Eiskühlung mit Ä. 0,15—0,25 g dieses gereinigten Xanthogenats löst man in 200 cem dest. W., versetzt mit Stärke u. titriert mit 1/10-n. J-KJ-Lsg. Das Verf. ist für ungesätt. u. für tert. Alkohole nicht geeignet. Tabellar. Übersicht über die Zers.-Punkte u. den J-Verbrauch einiger Xanthogenate. (Rev. gén. Matières plast. 12. 165—69. Juni 1936.) W. WOLFF.

**Godfrey L. Cabot, Inc.**, Boston, übert. von: **Edmund Billings**, Weston, und **Harold H. Offutt**, Winchester, Mass., V. St. A., *Verarbeitung von staubförmigen Stoffen*. Um nicht staubende dichte Stoffteilchen, z. B. von Pigmenten wie Fe-Oxyde, ZnO, Ruß, zu erhalten, werden diese fein verteilten Ausgangsstoffe durch geeignete mechan. Behandlung in kugelige aus einem Kern u. konzent. Schalen bestehende Gebilde übergeführt; gegebenenfalls können Fremdstoffe wie feiner Pflanzensamen, z. B. Petuniensamen u. dgl., als Bldg.-Kerne für die kugeligen Aggregate eingeführt werden. (A. P. 2 039 766 vom 12/8. 1933, ausg. 5/5. 1936.) NITZE.

**Schnell & Co., Akt.-Ges.**, Burgdorf-Lochbach, Schweiz, *Anstrichfarbe*, insbesondere für feuchten Untergrund, dad. gek., daß sie Leinöl, Bleiweiß u. gebrannten Gips, gegebenenfalls ein Streckmittel enthält. — Die M. besteht z. B. aus 50 (kg) Bleiweiß, 25 gebranntem Gips, 10 Leichtspat, 13 Leinöl. (Schwz. P. 180 699 vom 16/10. 1934, ausg. 1/2. 1936.) SCHREIBER.

**John Magnus Hessing**, Kopenhagen, **Oscar Jörgensen** und **Einar Magnussen**, Oslo, Norwegen, *Herstellung von Gegenständen mit gerissenen Oberflächen*. Als rissegebenden Anstrich verwendet man eine Natronwasserglaslsg. in Kombination mit Glycerin. Als Grundlage für den rissebildenden Anstrich dient eine Lsg. von Gummiharzen, z. B. Manilakopal, in Spiritus oder in einem anderen Lösungsm. — Beispiel: Der rissebildende Anstrich besteht aus einem Gemisch von 100 (Teilen) Wasserglas (gewöhnliche Handelsware) u. 20—25 konz. Glycerin. Zur Grundierung verwendet man eine Lsg. von 100 Manilakopal in 100 A. (Dän. P. 51 662 vom 3/9. 1935, ausg. 18/5. 1936. N. Prior. 3/8. 1935. N. P. 56 775 vom 3/8. 1935, ausg. 29/6. 1936.) DREWS.

**Leo L Hazel**, Portland, Ore, V. St. A., *Grundierfarbe zum Isolieren beschmutzter, fleckiger Oberflächen*, enthaltend Pontianakgummi, Harz, Spiritus, Celluloidabfälle, Methylacetone, Bzl., Rüböl, Lithopone u. Ultramarinblau. (A. P. 2 030 290 vom 15/1. 1935, ausg. 11/2. 1936.) SCHREIBER.

**Muralo Co. Inc.**, übert. von: **Carl Iddings**, New York, V. St. A., *Caseingrundmasse für Farben, Klebmittel, Tinten* u. dgl., bestehend aus trockenem Gemisch von Casein (I) u. anorgan. Alkali verb., die bei Zusatz von W. ein Gel zu bilden vermag. — Man mischt z. B. 10,1 (Teile) I mit 2 Na-Silicat „Metso“  $\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{SiO}_2 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  oder 3 Na-Silicat „G. Brand“  $1\text{Na}_2\text{O} : 3,22\text{SiO}_2$  (beides zusammen 81,9%) oder 3—4 Na-Silicat „G. C. Brand“  $1\text{Na}_2\text{O} : 2\text{SiO}_2$  (beides zusammen 82,5%, Rest W.) oder 3 Na-Aluminat u. außerdem 55 Lithopone, 6,8—12,0 Talkum, 5—22 Ton, 18 Ca-Mg-Carbonat, 1—2 Pineoil, 0,1  $\text{ZnSO}_4$ . — Auch Zinkate, Wolframate, Stannate, Arseniate sind brauchbar. (Aust. P. 21 564/1935 vom 27/2. 1935, ausg. 26/3. 1936.) ALTPETER.

**Angelo Vecchioni**, Rom, *Verdickungsmittel für Druckfarben*, bestehend aus 45% Vaseline, 10% Terpentinöl, 35% Bzn. u. 10% Paraffin; von diesem Gemisch, das auch noch A., A. u. wenig  $\text{H}_2\text{SO}_4$  enthalten kann, werden 30—50% der Druckfarbe zugesetzt; man erhält einen einwandfreien, haltbaren u. lebhaften Druck. (It. P. 285 531 vom 13/5. 1929.) SALZMANN.

**Jens Andreas Paasche**, Wilmette, Ill., V. St. A., *Verhüten des Abschmutzens frischer Drucke durch Benetzen derselben mit der Lsg. eines Filmbildners*, z. B. Gummi arabicum, in einem flüchtigen Lösungsm., z. B. A., W.,  $\text{CCl}_4$ . (E. P. 439 078 vom 29/11. 1934, ausg. 27/12. 1935.) KITTNER.

**W. I. Oknin**, U. S. S. R., *Massen für Buchdruckwalzen*. Die Massen werden in üblicher Weise hergestellt, wobei jedoch ein Teil der Gelatine durch Agar-Agar ersetzt wird. (Russ. P. 46 265 vom 28/5. 1935, ausg. 31/3. 1936.) RICHTER.

**I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges.**, Frankfurt a. M., übert. von: **Erich Kuehn**, Mannheim, und **Heinrich Hopff**, Ludwigshafen a. Rh., *Kunstmasse*. Eine polymerisierte, OH-Gruppen enthaltende organ. Verb. wird mit einer Verb., die als  $\alpha$ -Halogenalkyläther zu reagieren vermag, z. B. mit einem Vinyläther u. einem Hydrohalogenid, in Ggw. eines Lösungsm. u. eines die Abspaltung von Hydrohalogenid begünstigenden Katalysators umgesetzt. (Can. P. 354 107 vom 18/12. 1933, ausg. 12/11. 1935. D. Prior. 23/12. 1932.) DONLE.

**Henry Dreyfus**, London, *Plastische Masse für künstliche Fäden, Bänder, Folien*, bestehend aus Cellulosemischester mit weniger als 10% eines arom. Säurerestes, wie Benzoyl. Der übrige Anteil an Säureresten ist z. B. Acetyl. (Can. P. 350 980 vom 26/5. 1933, ausg. 18/6. 1935.) BRAUNS.

**A. B. Dawankow**, **A. P. Grigorjew**, **I. P. Lossew**, **S. W. Schischkin** und **O. J. Fedotowa**, U.S.S.R., *Plastische Massen*. Eine Mischung aus Na- u. Pb-Salzen der Fettsäuren wird mit Pb-Salzen der bei der Oxydation von Petroleum-KW-stoffen erhaltenen Fettsäuren (I) verschmolzen u. gegebenenfalls mit Ozokerit, Ceresin oder Paraffin vermischt. — 438 g Pb-Stearat u. 292 g I werden mit 960 g Na-Stearat, das 35% freie Stearinsäure enthält, verschmolzen, mit 90 g Al-Oleat, 100 g Kolophonium u. 20 g Bienenwachs vermischt. Die plast. Massen finden zur Herst. von Schallplatten Verwendung. (Russ. P. 46 012 vom 30/3. 1935, ausg. 29/2. 1936.) RICHT.

**P. B. Maljan**, U.S.S.R., *Plastische Massen*. Celluloseester, z. B. Nitrocellulose, werden auf geheizten Walzen mit Ruß, Faserstoffen, Triacetin oder Diäthylphthalat u. mineral. Füllstoffen vermischt, in Form von Schnüren gepreßt, zerkleinert u. gemahlen. (Russ. P. 46 039 vom 1/7. 1935, ausg. 29/2. 1936.) RICHTER.

**B. N. Daschkewitsch**, U.S.S.R., *Plastische Massen*. Alkalicellulose wird bei etwa 140—150° unter Druck mit chloriertem Torf- oder Holztee, gegebenenfalls unter Zusatz eines organ. Lösungsm. erhitzt. (Russ. P. 46 040 vom 14/7. 1935, ausg. 29/2. 1936.) RICHTER.

**L. R. Boruchow**, U.S.S.R., *Plastische Massen*. Cascin oder Hufabfälle werden zerkleinert, mit 20—25% einer 3—5%ig. wss. Naphthensulfonsäurelg. (Kontaktspalter) behandelt, mit Faserstoffen u. Dextrin vermischt u. bei 50° zu Stäbchen gespritzt. Diese werden zu Platten gepreßt, gegerbt u. getrocknet. (Russ. P. 46 042 vom 3/3. u. 4/3. 1935, ausg. 29/2. 1936.) RICHTER.

**S. W. Sidorow**, U. S. S. R., *Herstellung von Plomben aus plastischen Massen*. 66—67 (Teile) Asphalt werden mit 16—17 Goudron, 16—17 gepulvertem Asbest u. 0,75—1 Vaselinöl vermischt u. geformt. Die Plomben sind gegen W. u. Temp. von —90 bis 90° widerstandsfähig. (Russ. P. 46 462 vom 28/8. 1933, ausg. 31/3. 1936.) RI.

## XII. Kautschuk. Guttapercha. Balata.

**R. Ariano**, *Synthetischer Kautschuk*. Überblick über die verschiedenen synthet. Kautschukarten, sowie über die Herst. ihrer Vorprodd. Butadien u. Chlorbutadien; Unterscheidungsmerkmale zwischen Naturkautschuk u. synthet. Kautschuk usw. (Industria [Milano] 50. 185—93. Juni 1936.) BOCK.

**Ju. A. Beletzki**, *Die Ursache der Harzbildung und die Eigenschaften des Harzes aus den Siedern der 125. Kolonne*. Über durch Acetaldehyd verursachte Verharzung bei der A.-Desorption in der SK-Fabrikation. (Synthet. Kautschuk [russ.: Ssintetitscheski Kautschuk] 5. Nr. 2. 19—22. Febr. 1936.) SCHÖNFELD.

**F. K. Krjtschenko**, *Neues technologisches Schema zur Rektifikation des Alkoholkondensates in SK-Fabriken*. (Synthet. Kautschuk [russ.: Ssintetitscheski Kautschuk] 5. Nr. 3. 17—20. März 1936.) SCHÖNFELD.

**Francis Norman Pickett**, London, *Herstellung eines Lösungsmittels* durch spaltende Dest. von Kautschuk, besonders Abfällen. Das schwere, dunkle Öl wird fraktioniert dest., die bis 200° sd. Fraktion wird durch Erhitzen mit anderen Metallchloriden als AlCl<sub>3</sub> (z. B. ZnCl<sub>2</sub>, FeCl<sub>3</sub>, HgCl<sub>2</sub>) raffiniert. Bei erneuter Dest. erhält man ein farbloses u. geruchloses Lösungsm. (E. P. 444 654 vom 6/11. 1934, ausg. 23/4. 1936.) KINDERM.

**Dominion Rubber Co. Ltd.**, Montreal, Canada, übert. von: **Benjamin Holm**, Clifton, N. J., V. St. A., *Herstellung von Lederersatz* aus einer Kautschukmischung, die auf 100 (Teile) Kautschuk 75—125 Fasern enthält, wobei die Fasern 60—100 Leder, 15—30 Baumwolle u. event. bis zu 30 Asbest enthalten. (Can. P. 349 429 vom 20/3. 1934, ausg. 9/4. 1935. A. Prior. 13/6. 1933.) PANKOW.

**Ernst Frölich**, Osterode, *Herstellung von Kunstleder* aus einer Kautschukmischung, dad. gek., daß eine durch Chlorkautschukzusatz prägar gemachte Kautschukmischung, der noch Weichmachungsmittel sowie oxydierbare Öle zugesetzt werden können, verwendet wird. — Man kalandert z. B. auf einen mit Kautschuklg. oder Latex vorgestrichenen Baumwollstoff eine 0,2 mm starke Folie, bestehend aus einer Mischung aus: 25 (Teilen) Rohkautschuk, 15 Chlorkautschuk, 5 Ricinusöl, 25 Ruß u. 3 Vulkanisiermittel auf, versieht diese Schicht in k. Zustande mit einem Prägemuster, vulkanisiert die Oberfläche mit einer SCl<sub>2</sub>-Lsg. leicht nach u. trägt dann einen Nitrocelluloselack auf, der beim Reiben oder Biegen nicht beschädigt wird. (Schwz. P. 181 540 vom 25/10. 1934, ausg. 2/3. 1936. D. Prior. 5/5. 1934.) SEIZ.

**American Can Co.**, New York, übert. von: **John E. Robinson**, Glen Ellyn, Ill., V. St. A., *Verschluß- und Dichtungsmasse*, bestehend aus Kautschukmilch, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, NH<sub>4</sub>-Alginat u. evtl. mit NH<sub>4</sub>OH verseiftem Bienenwachs. (A. P. 2 013 670 vom 31/12. 1926, ausg. 10/9. 1935.) PANKOW.

**Feodor Burgmann**, Dresden-Laubegast, *Herstellen von Asbestdichtungen, insbesondere II-Platten mit galvanischem Überzug*. Man verwendet vulkanisierbare Lsgg. zum Aufquellen der Oberfläche, bringt dann die zum Galvanisieren bekannten Mittel auf u. vulkanisiert den Überzug nach dem Galvanisieren. (D. R. P. 622 577 Kl. 39 a vom 17/10. 1933, ausg. 30/11. 1935.) SCHLIT.

**International Latex Processes Ltd.**, Guernsey, *Zeitweiliges Schützen von Oberflächen*, z. B. Metalloberflächen, mittels leicht entfernbaren Schutzüberzüge, z. B. von Papier, dad. gek., daß man den Schutzüberzug mittels einer aus wss. Kautschukdispersion erhaltenen, nicht klebrigen Kautschuk-schicht befestigt. Der Kautschukmilch werden Füllstoffe sowie etwas Weichmacher (Terpentinöl, Harz, Pech) zugesetzt. (Oe. P. 141 962 vom 17/7. 1933, ausg. 11/6. 1935. A. Prior. 30/7. 1932.) PANKOW.

## XIV. Zucker. Kohlenhydrate. Stärke.

**Erich Gundermann**, *Erfolge und Probleme der Zuckerindustrie*. Zusammenfassender Überblick über die Probleme der Zuckertechnik. Die einzelnen Abschnitte der Zuckerrafinerie vom Rohstoff u. seiner Verarbeitung bis zur Entstehung der Melasse werden eingehend besprochen. (Chemiker-Ztg. **60**. 353—56. 29/4. 1936.) TAEGENER.

**H. Colin und E. Bougy**, *Der Phosphor in der Zuckerrübe*. Die gewöhnlichen Zuckerrübenspietarten enthalten etwa 0,40%  $P_2O_5$  auf Trockensubstanzgeh. der Rübe berechnet. Der größte Teil des in Zuckerrübenwurzeln enthaltenen P liegt in löslicher Form vor; die in h. verd. Essigsäure unl. Fraktion beträgt nur den 6. Teil. Dasselbe gilt von dem unl. N. Auch der unl. P u. der unl. N sind in fast allen Rübenvarietäten in einem beinahe konstanten Verhältnis von 7:100 enthalten. Aus den von den Rüben aufgenommenen Mengen  $P_2O_5$  kommen Vff. zu dem Schluß, daß 60 kg assimilierbare  $P_2O_5$  pro ha als angemessene Düngergabe erforderlich sind. (Congr. Chim. ind. Bruxelles **15**. II. 677—81. 1935.) TAEGENER.

**E. Neuweiler**, *Die Bekämpfung der Herzkrankheit der Runkelrüben*. Bericht über neuere Düngungsverss. unter Zusatz von  $B(OH)_3$  oder Borax. Je 1 ha werden 12 kg Borsäure oder 20 kg Borax empfohlen. Die Wrkg. war sehr gut, die Krankheit geht bedeutend zurück, außerdem steigen Trockensubstanz u. Zuckergeh. (Landwirtsch. Jb. Schweiz **50**. 273—91. 1936. Zürich-Oerlikon.) GRIMME.

**Edmond Vrancken**, *Einige Betrachtungen über die technische Anwendung der kontinuierlichen Diffusion*. Ausführliche Beschreibung des kontinuierlichen Diffusionsapp. nach BERGÉ, seiner Arbeitsweise in der Zuckerrafinerie Tirmont u. seiner Vorteile. An zwei anderen, größeren App., die in französ. Fabriken arbeiten u. einige prakt. Abänderungen erfahren haben, wird ebenfalls die Überlegenheit gegenüber der alten Diffusionsbatterie hervorgehoben. (Congr. Chim. ind. Bruxelles **15**. II. 1090—1107. 1935.) TAEGENER.

**J. Vašátko und V. Kasjanov**, *Wächst der Invertzuckergehalt in Zuckersäften durch Herabsetzung des Kalkzusatzes zur Scheidung?* Durch Parallelverss. konnte nachgewiesen werden, daß eine verringerte Kalkzugabe zu Diffusionsaft nicht immer von einem höheren Invertzuckergeh. des behandelten Saftes begleitet ist. Bei der Scheidung kann der gel. u. dissoziierte Anteil des Kalkes die Invertzuckerzersetzung verursachen. Dieser bei der Invertzuckerzersetzung wirksame Kalk kann durch den pH-Wert ausgedrückt werden (Diagramm). Ein kleinerer oder größerer Kalkzusatz zur Scheidung hat keinen Einfluß auf das Schwinden der Alkalität beim Verdampfen des Dünnsaftes zu Dick-saft, wenn die Einw.-Dauer nur kurz ist. Vollkommener ist die Invertzuckerzersetzung durch Kalk bei der Scheidung, wenn die Scheidungsdauer in der Wärme verlängert wird. Auch das Anwachsen des Invertzuckergeh. beim Verdampfen des Dünnsaftes wird durch längere Scheidungsdauer verringert, wobei sich weder bei kleinerer noch bei größerer Kalkzugabe ein regelmäßiger Unterschied ergab. (Z. Zuckerind. čechoslov. Republ. **60** [17]. 317—19. 22/5. 1936.) TAEGENER.

**J. Dědek und J. Vašátko**, *Kontrolle des Betriebes der Verdampfanlage durch die Saftdichte*. Vff. weisen nach, daß sich durch eine regelmäßige Best. der Saftdichte bei den einzelnen Gliedern einer Verdampfanlage eine leichte u. gute Kontrolle der Arbeit auf der Verdampfstation ergibt. (Z. Zuckerind. čechoslov. Republ. **60** [17]. 309—13. 15/5. 1936.) TAEGENER.

**G. E. Stevens**, *Verarbeitung von Nachproduktfüllmassen*. Anstatt die abgekühlten Füllmassen zur Verminderung ihrer Viscosität mit k. W. zu vermischen, wird empfohlen, die Füllmasse kurz vor dem Schleudern schnell anzuwärmen. Dadurch lassen sich etwa 74% des durch das Verdünnen verloren gehenden Zuckers wiedergewinnen; die Reinheit der Melasse fällt ferner um über 1,6%. — Aus zahlreichen Unterss. an verschiedenen Anlagen ergibt sich, daß die Reinheit des gewonnenen Zuckers um so größer ist, je höher die Tourenzahl der Zentrifugen liegt u. je schneller letztere den Höchstwert ihrer Umdrehungsgeschwindigkeit erreichen. — Durch Kombination beider Arbeitsweisen ergeben sich die größten Vorteile bei der Verarbeitung von Nachprod.-Füllmassen. (Facts about Sugar **31**. 135—37. April 1936.) TAEGENER.

**H. P. Das Gupta**, *Untersuchungen über Stärkearten aus einheimischen Körnern und Knollen*. IV. Cassavastärke. (III. vgl. C. 1936. II. 1076.) Zur Darst. werden die frischen Knollen von Manihot utilisissima sorgfältig gewaschen, nach Aufweichen in W. enthäutet u. zerkleinert; aus der mit W. entstehenden Stärkemilch wird die Rohstärke durch Abschleudern gewonnen. Die Rohstärke wird, wie näher beschrieben

wird, mit Alkalilsg. gereinigt. Das Endprod. besitzt ähnliche Viscosität wie Kartoffelstärke u. kann als Ersatz dafür dienen. — V. *Stärke aus verschiedenen Arten von Reis*. Bei Reis entspricht die Stärkeausbeute nicht dem Geh. des Kornes daran. Gut gezeifte mehligke Körner sind geeigneter als glasige. Die Farbe des Kornes beeinflusst das Endprod. nicht wesentlich. An Stärkeausbeuten aus 6 Reissorten wurden 48,2 bis 70,5% erhalten. — VI. *Verwendung eines Tintometers in der Untersuchung von Abbauprodukten der Stärke*. Durch Kochen mit verd. methylalkoh. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> wurden einige Abbauprod. von Stärke dargestellt u. die Viscosität (flow) der Gele daraus mit der Farbe nach Zusatz von Jodlsg. verglichen. Die Messung erfolgte im OSWALD-Viscosimeter u. im LOVIBOND-Tintometer. Zwischen Durchflußzeit u. Farbstärke wurde Parallelismus gefunden. (J. Indian Inst. Sci. Ser. A. 19. 31—34. 35—36. 37 bis 43. 1936. Bangalore, Indian Inst. of Science.)

GROSZFIELD.

**Marg. van Hauwaert**, *Der Einfluß von Antiseptiken auf amylolytische Wirkungen*. Vergleichsverss. zeigen, daß m-Xylol, Toluol u. Bzl. die Wrkg. von Diastase in Stärke-lsg. (bei 37°, pH = 5,2 ± 0,1) kaum beeinträchtigen, auch Chlf., Bromoform u. Aceton zeigen keine nennenswerte Wrkg., während ein Zusatz von Jodoform die Verzuckerung sehr erheblich verzögert. Man kann also Xylol, Toluol oder Bzl. zu Stärkemehlpaste als Antiseptikum zusetzen, ohne eine Beeinträchtigung der amylolyt. Wrkg. befürchten zu müssen. (Naturwetensch. Tijdschr. 18. 187—90. 20/6. 1936. Gent [Gand], Univ. Lab. f. pharm. Mikrobekunde u. Warenkunde.)

R. K. MÜLLER.

**Victor Harlay**, *Anwendung der Reduktion von Silbernitrat durch Kupferoxydul bei der Bestimmung des reduzierenden Zuckers*. Bei Behandlung einer schwach angesäuerten AgNO<sub>3</sub>-Lsg. mit Cu<sub>2</sub>O setzt sich dieses quantitativ zu reinem Ag um, worauf der Ag-Überschuß im Filtrat mit NH<sub>4</sub>CNS in Ggw. von Fe-Alaun gemessen wird:  $2\text{AgNO}_3 + \text{Cu}_2\text{O} + 2\text{HNO}_3 = 2\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 + 2\text{Ag} + \text{H}_2\text{O}$ . — Zur Anwendung auf die Zuckerbest. nach BERTRAND wird vom abgeschiedenen Cu<sub>2</sub>O durch Porzellan-filtriertegel unter Dekantation abfiltriert, dann wie näher beschrieben das Cu<sub>2</sub>O mit 20 ccm 0,1-n. AgNO<sub>3</sub> behandelt u. das Filtrat nach Zusatz von 3 ccm konz. HNO<sub>3</sub> + 2 ccm 10%/ig. Fe-Alaunlsg. titriert. Genaue Ergebnisse. (J. Pharmac. Chim. [8] 23 (128). 589—94. 1/6. 1936. Paris, Faculté de Pharm.)

GROSZFIELD.

**F. Baerts und R. Vandewijer**, *Bestimmung der furfurolgebenden Stoffe in den Zuckersfabrikprodukten*. Vff. haben verschiedene Modifikationen der Methode von SILIN u. SILINA (vgl. C. 1933. II. 1268) für die Best. der Pektinsubstanzen angewendet. Obgleich die Genauigkeit u. Reproduzierbarkeit der Ergebnisse bedeutend verbessert werden konnten, zeigten sich doch Schwierigkeiten, die dadurch bedingt sind, daß die Rübensäfte ziemlich kompliziert zusammengesetzte Gebilde sind. Wenn man diese Methoden anwenden will, muß man auf den Ausdruck „Pektinstoffe“ verzichten u. sich vielmehr mit dem groben Nachweis des entwickelten Furfurols begnügen. Die Zers.-Prodd. der Saccharose, die während der HCl-Dest. entstehen, binden eine wichtige Fraktion des in Freiheit gesetzten Furfurols auf Kosten der Pentosane. Es müssen deshalb entsprechende Korrekturen angewendet werden, um grobe Schätzungsfehler zu vermeiden. (Congr. Chim. ind. Bruxelles 15. II. 922—35. 1935.)

TÄEGENER.

## XV. Gärungsindustrie.

**Ernst Luckow**, *Erhöhen des Alkoholgehaltes von Spirituosen*. Angabe von Berechnungsformeln für die Höhe des Zusatzes u. Erläuterung an Beispielen für die Praxis. (Brennerei-Ztg. 53. 126. 16/7. 1936.)

GROSZFIELD.

**William L. Owen**, *Das Amyloverfahren zur Malzbereitung in Whiskybrennereien*. Beschreibung des Verf. u. seiner Vorteile. (Amer. Wine Liquor J. 3. Nr. 9. 20—21. 75. Juni 1936. Baton Rouge, Louisiana.)

GROSZFIELD.

—, *Trockenglucose*. Die als Likörverdickungsmittel vorgeschlagene Trockenglucose ist ein reines, leichtes, schneeweißes hygroskop. Pulver, bestehend aus etwa 50% Amylose, 30% Maltose u. 20% Glucose, frei von Phosphaten, im Geschmack vollmundig u. ölig, ll. in W. u. Branntwein. Der Geschmack ist 5-mal weniger süß als Rohrzucker, die Verdickungswrkg. doppelt so stark. Bei Anwendung von mehr als 10 kg auf 100 l anfangs auftretende leichte Trübung wird durch Filtration beseitigt. Angabe von Beispielen u. Rezepten. (Brennerei-Ztg. 53. 106. 11/6. 1936.)

GROSZFIELD.

**W. Verbrugghen**, *Bakterienfestigkeit des Bieres*. Allgemeine Angaben über den Einfluß der in Würze oder Bier nach dem Kochen bzw. nach der Gärung noch enthaltenen Eiweißverb. auf die Anfälligkeit eines Bieres gegenüber schädlichen Bakterien.

Besprechung der Peptonisation der Würzen u. der Vergärung mit stickstoffhungrigen Hefen, sowie deren alsbaldige Entfernung zur Vermeidung von Autolyse, da sonst wieder N-Verbb. in das Bier treten. (Vgl. C. 1936. I. 457.) (Congr. Chim. ind. Bruxelles 15. I. 519—25. 1935.) SCHINDLER.

**T. K. Walker und A. Parker**, Bericht über die konservierenden Eigenschaften von Hopfen. XVII. Colorimetrische Standardmethode zur Bestimmung der antiseptisch wirksamen Bestandteile des Hopfens in Verbindung mit der gravimetrischen Bestimmung. (XVI. vgl. C. 1935. I. 3355.) Einzelheiten über die colorimetr. Best. mit Na<sub>2</sub>S·9 H<sub>2</sub>O (10<sup>0</sup>/<sub>0</sub>ig. Lsg.) auf einem gefalteten Kartenblatt. Vergleichsanalysen, Abb., zahlreiche Tabellen. (J. Inst. Brew. 42 (N. S. 33). 267—72. Juni 1936.) SCHINDLER.

**Ernst Vogt**, Badische Weine des Jahrgangs 1935. (Wein u. Rebe 18. 37—46. Juni 1936. Bad. Weinbauinst.) GROSZFELD.

**E. Peynaud**, Die Bestimmung der Weinsäure in Mosten und Weinen nach den Racematmethoden. Von dem klaren Wein mit n. Weinsäuregeh. gibt man 10 ccm + 50 ccm W. in ein Becherglas u. fügt 10 ccm einer Lsg. von NH<sub>4</sub>-l-Tartrat (20 g/l), brauchbar für 0,5—5 g Weinsäure/Liter zu. Nach Mischung gibt man 10 ccm Ca-Acetatlg. nach KLING (16 g CaCO<sub>3</sub> in 120 ccm verd. CH<sub>3</sub>COOH auf 1 l) zu u. filtriert nach Stehenlassen über Nacht durch Dekantation, wäscht mit 5 ccm k. W. aus u. l. in höchstens 50 ccm 0,05-n. HCl, neutralisiert gegen Lackmus mit NH<sub>3</sub>, hält 30 Sek. sd. u. filtriert nach 1 Stde. unter 2-maligem Auswaschen mit je 5 ccm k. W. Nun wird der Nd. in 50 ccm 0,1-n. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> gel. u. mit 0,1-n. KMnO<sub>4</sub> h. nach näherer Angabe titriert. Weinsäure in Milliäquivalenten = ccm KMnO<sub>4</sub>·100/65. — Nur einmalige Fällung mit Ca-Acetat oder Ca-Sulfat liefert ungenaue Ergebnisse. Das Verf. von KLING wird besonders auch bei weinsäurearmen Weinen durch das längere Stehen des ersten Nd. u. die 2. Fällung durch Neutralisation mit NH<sub>3</sub> statt durch erneute Ca-Acetatfällung zuverlässig u. genau. (Ann. Falsificat. Fraudes 28. 260—73. Mai 1936. Bordeaux, Lab. von Ribereau-Gayon.) GROSZFELD.

**Bertha Schwartz**, Eine eingehende Whiskyanalyse. (Vgl. C. 1936. II. 553.) Vf. beschreibt Prüfung auf Zucker, Farbstoffe u. Gerbstoffe. (Amer. Wine Liquor J. 3. Nr. 8. 24—26. Mai 1936. New York City, Schenley Research Inst.) GROSZFELD.

**Soc. des Etablissements Barbet**, Frankreich, Destillation und Rektifikation von Wein mit doppelter Dampfwirkung. Das Verf. nach F. P. 702 284 wird dahin abgeändert, daß zum Erzielen eines qualitativ guten Destillats 96<sup>0</sup>/<sub>0</sub>ig. A. oder die Nachläufe in die 1. Kolonne geleitet werden. Zur Erzielung einer hohen Ausbeute an A., jedoch von geringerer Qualität, wird dagegen die Maische direkt in die 1. Kolonne geleitet. Erforderliche Vorr., Abb. (F. P. 44 709 vom 5/12. 1933, ausg. 6/4. 1935. Zus. zu F. P. 702 284; C. 1931. II. 1212.) SCHINDLER.

## XVI. Nahrungs-, Genuß- und Futtermittel.

**W. O. Robinson**, Selengehalt von Weizen aus verschiedenen Teilen der Welt. Se ist in einer Menge von 0,1—1,9 mg/kg n. Weizenbestandteil u. in diesen Mengen wahrscheinlich für die menschliche Gesundheit unschädlich. Auf selenreicheren Böden können aber Weizen von hochgiftigen Eigg. für weiße Ratten, andere Tiere u. wahrscheinlich auch den Menschen wachsen. Einige Böden in den großen Weizenproduktionsländern müssen beträchtliche Mengen Se enthalten; eingeführte Weizen bedürfen daher der Kontrolle. Da das Se im Weizenkleber etwa fünfmal konz. wird, ist die Prüfung von Kleber für Ernährungszwecke von besonderer Wichtigkeit. (Ind. Engng. Chem. 28. 736—38. Juni 1936. Washington, U. S. Dep. of Agriculture.) GROSZFELD.

**R. Geoffroy**, Die vergärbaren Zuckerstoffe der Weizenmehle und die Teiggärung. (Vgl. C. 1935. II. 1460.) In Weizenmehl wurden (unter Ausschaltung der von anderen Autoren bei der Best. gemachten Fehler) 0,1<sup>0</sup>/<sub>0</sub> Glucose, 0,4<sup>0</sup>/<sub>0</sub> Maltose, 0,5<sup>0</sup>/<sub>0</sub> Saccharose u. 0,92<sup>0</sup>/<sub>0</sub> Lävösin (ermittelt nach LOEB, Thèse Strasbourg 1930) gefunden. — In Mehl-aufschlammungen bildet sich nicht nur Maltose, sondern auch Glucose, worauf bei Ermittlung der diastat. Wrkg. eines Mehles (gemessen an Bldg. reduzierender Zucker) Rücksicht genommen werden muß. — Bei der Teiggärung spielt ein Katalysator eine Rolle, der dem Faktor Z von v. EULER analog ist. — Der Geh. der Mehle an Zucker ist von Einfluß auf die Geschwindigkeit der Gärung; die diastat. Wrkg. ist von größter Bedeutung für die Gleichmäßigkeit der Gasblgd. während der Teiggärung (vgl. auch COLIN u. BELVAL, C. 1935. II. 1983). (Bull. Soc. Chim. biol. 17. 1351—71. 1935.) HESSE.

**J. W. Read und L. W. Haas**, *Weitere Untersuchungen über die Backfähigkeit von Mehl in Abhängigkeit gewisser enzymatischer Einflüsse*. Berichtigung von im Referat (C. 1936. I. 3931) nicht enthaltenen Druckfehlern. (Cereal Chem. 18. 366. Mai 1936.)

HESSE.

**Dean H. Rose**, *Abkühlungsgeschwindigkeit von Früchten und Gemüse bei Lagerung und Transport*. Prakt. Verss. mit Äpfeln, Süßkartoffeln, Erdbeeren, Pfirsichen, jungen Kartoffeln, Spinat, Salat, Erbsen u. a. Einzelheiten im Original. (Refrigerating Engng. 31. 369—73. Juni 1936. Washington, D. C., U. S. Dep. of Agriculture.) GROSZfeld.

**Oskar Bauer**, *Die Wirkung der Äthylenbegasung auf pflanzliche Lebensmittel*. Literaturbericht über Einfluß der Äthylenbegasung auf Reifung u. andere Vorgänge bei Bananen, Tomaten, Citrusfrüchten, japan. Dattelpflaumen u. Nüssen. (Dtsch. Lebensmittel-Rdsch. 1936. 138—40. 30/6. Karlsruhe, Staatl. Lebensmittelunters.-Anst. der T. H.)

GROSZfeld.

**E. M. Chace und D. G. Sorber**, *Behandlung von Früchten und Nüssen in äthylenhaltiger Luft*. Die Färbung von Citrusfrüchten mit Äthylen verläuft bei 60° F sehr langsam, am besten bei 70—80°, am schlechtesten über 90°. Überschüssiges CO<sub>2</sub> (1%) verzögert die Färbung bzw. (2%) wirkt schädlich. Der Luftfeuchtigkeitsgeh. soll 90% betragen. Die Äthylenkonz. beträgt prakt. 1:10000, wobei man wegen der Verluste anfangs von 1:5000 ausgeht. Große Mengen Äthylen werden zum Ablösen der grünen Schalen von Walnüssen bei 60—90° F u. Äthylenkonz. 1:1000 verbraucht. Auch bei Pfirsichen u. Persimonen wird durch Äthylen starke Reifungsbeschleunigung erzielt. Die Äthylenbehandlung verursacht keine Änderungen des natürlichen Reifungsvorganges, sie beschleunigt diesen nur. (Food. Ind. 8. 292—94. Juni 1936. U. S. Department of Agriculture.)

GROSZfeld.

\* **Norman F. Witt und Emily E. Poe**, *Vitamin G-Gehalt von Pflaumen*. Der mittlere Vitamin G-Geh. von 6 Proben Marktpflaumen aus Californien betrug 1,11 bis 1,41 Einheiten je g, auf wasserfreie Substanz berechnet 1,48—2,13 Einheiten. Vff. nehmen an, daß ein Teil der günstigen Wrkg. von Pflaumen auf die Verdauung durch ihren Vitamin G-Geh. bedingt ist. (Fruit Prod. J. Amer. Vinegar Ind. 15. 274—75. 283. Mai 1936. Univ. of Colorado.)

GROSZfeld.

\* **Mary L. Greenwood**, *Der Vitamin B-Gehalt von rohen Pintobohnen*. Die Bohnen erwiesen sich als reich an Vitamin B<sub>1</sub>, gefunden nach CHASE (1928) 10,5 Einheiten auf 1 g. (Agric. Exp. Stat. New Mexico Coll. Agric. mechan. Arts. Bull. 232. 16 Seiten. 1935.)

GROSZfeld.

\* **Rolf Achenich**, *Beitrag zum Vitamin D-Gehalt der Kakaoschalen*. Die Verss. von KNAPP u. COWARD (vgl. C. 1934. II. 2546 u. 1935. II. 2596) über den hohen Geh. der Kakaoschalen an Vitamin D wurden für in Deutschland erhältliche Kakaoschalen bestätigt. Außer 2 Proben, die den anomal hohen Geh. von 125 internationalen Vitamin D-Einheiten in 1 g aufwiesen, wurden zwischen 31—63 Einheiten gefunden, unabhängig vom Ursprungsort der Schalen. Die nach der Trocknung bei verschiedenen hohen Temp. erfolgende Röstung der Kakaobohnen bewirkt nur eine im Tiervers. eben nachweisbare, aber nicht prakt. ins Gewicht fallende Herabsetzung des Vitamin D-Geh. Durch UV-Bestrahlung wurde eine geringer wirksame Kakaoschalensorte an Vitamin D so angereichert, daß ihre Wrkg. der besten sonnengetrockneten Probe gleichkam. *Kakaobutter* enthielt in 1 g etwa 1 Einheit Vitamin D. (Biedermanns Zbl. Agrik.-Chem. ration. Landwirtschaftsbetr. Abt. B. Tierernährg. 8. 276—86. Juli 1936. Leipzig, Univ. Veterinärphysiolog. Inst.)

GROSZfeld.

**Constantino Gorini**, *Dysgenetische Milch und Viehernahrung*. Die dysgenet. Eig. der Milch äußert sich hauptsächlich in einer auffälligen Verzögerung u. Verminderung der Säuerungsfähigkeit. Beschreibung eines Falles des Auftretens solcher Milch nach Fütterung von Haferspelzen. Die mit dysgenet. Milch hergestellten Käse unterliegen auch anomalen Gärungsvorgängen; deshalb kann ein sicheres Urteil über käsereschädlichen Einfluß des Futtermittels erst nach abgeschlossener Reifung des Käses gefällt werden. Ein bestimmtes Urteil zur Aufstellung einer Regel für Anwendung geeigneter Vorkehrungen kann nur aus der Kontrolle der Dysgenese, beruhend auf Kulturverh. der Milch (Laboratoriumsprobe) u. Säuregrad der Impfungsmolke (Käseri-probe) abgeleitet werden. Die käsereschädliche Wrkg. der dysgenet. Futtermittel kann durch ihre Vermischung in geeignetem Verhältnis mit eugenet. Futtermitteln mit entgegengesetzter oder ausgleichender Wrkg. behoben werden. (Milchwirtschaftl. Forschg. 18. 15—26. 11/6. 1936. Mailand, Landw. Hochsch.)

GROSZfeld.

**Thomas Percy Hilditch und Hubert Morris Thompson**, *Die Wirkung bestimmter bei der Verdauung aufgenommener Öle auf die Zusammensetzung von Kuhmilchfett*. Vergleichende Verss. mit n. Winterfutter u. unter Zulage von Lebertran, Leinöl u. Rapsöl. Durch Lebertran wurden die niederen gesätt. Fettsäuren auf  $\frac{1}{2}$  des n. Wertes vermindert, der Anteil an Ölsäure stark erhöht u. 5—7% der höher ungesätt. C<sub>20</sub>—<sub>22</sub>-Säuren im Milchfett abgeschieden. Die polyethenoide Ungesättigtheit bei den C<sub>18</sub>-Säuren war nicht stärker als n. u. die Palmitinsäure wurde nicht beträchtlich aus dem Lebertran absorbiert. Die Wrkg. von Leinöl bestand nur in einer Erhöhung des Anteiles an Ölsäure; Linolensäure wurde im Milchfett nicht gefunden u. Linolsäure nur in sehr kleinen Mengen, wobei die mittlere Ungesättigtheit der C<sub>18</sub>-Säuren u. der Geh. an stärker ungesätt. Säuren n. waren. Rapsöl hatte ähnliche Wrkg. wie Leinöl, nur kleine Mengen Erucasäureglyceride waren im Milchfett vorhanden. Die Beziehung zwischen Geh. an gesätt. Glyceriden u. gesätt. Säuren im Milchfett war in allen Fällen n. Angenommen wird, daß die selektive Adsorption der hochungesätt. Verbb. durch die zur Ausarbeitung des typ. Milchfettes tätigen Enzyme, deren n. Funktion hemmt u. die beobachteten Wrkgg. hervorbringt. (Biochemical J. 30. 677—91. April 1936. Liverpool, Univ.) GROSZFIELD.

**Samuel Morris, Norman C. Wright und Alexander B. Fowler**, *Der Nährwert von Proteinen für die Milcherzeugung*. IV. Ein Vergleich der Proteine von a) Frühlings- und Herbstgras, b) Gras, konserviert als Silage (mit A. I. V.-Säure behandelt, mit Melasse behandelt und wie üblich unbehandelt) und c) Gras durch Trocknung haltbar gemacht, mit Bemerkungen über 1. die Wirkung von Hitzebehandlung auf den Nährwert und 2. Ergänzungswertbeziehungen von Futterproteinen. (Vgl. C. 1936. I. 1906.) Im Hinblick auf den Nährwert für die Milcherzeugung sind die Proteine des Frühlingsgrases denen von Herbstgras bedeutend überlegen, was sich nicht allein aus dem Milchertrag, sondern auch aus der erhöhten N- u. S-Ausscheidung im Urin, der erhöhten Kreatinin-ausscheidung u. dem niedrigeren biolog. Wert bei Herbstgras ergibt. Prüfung des N- u. S-Stoffwechsels von Kühen nach Fütterung von frischem u. künstlich getrocknetem Gras lieferte keine wesentlichen Unterschiede im Nährwert; auch der biolog. Wert war bei Herbstgras prakt. der gleiche. Bei Frühjahrsgras war der biolog. Wert des getrockneten Prod. für die Milchproduktion kleiner, doch verschwand dieser Unterschied bei Berechnung auf einen gewöhnlichen Bezugswert (to a common standard). Zwischen den 3 Arten von Grassilage wurden keine erheblichen Unterschiede im Nährwert festgestellt. Die 3 Silagearten aus jungem Sommergras waren in den biolog. Werten frischem Frühjahrsgras gleichwertig. Die Proteine von Blutmehl, bereitet nach einem Hochtemp.-Verf., besitzen geringeren Nährwert als von bei niedriger Temp. hergestelltem Blutmehl. Unter Annahme eines mittleren biolog. Wertes von 75 für bei niedriger Temp. getrocknetes Blutmehl lassen sich die vergleichenden Werte für die anderen Futtermittel wie folgt angeben: 75—80%: Frisches u. getrocknetes Frühlingsgras, Grassilage; 60—65%: Herbstgras frisch u. getrocknet, Bohnen- u. Erbsenmehl; 55—60% bei hoher Temp. getrocknetes Blutmehl, Fleischmehl; 50 bis 55%: Schalenfreier Erdnußkuchen, auch nach Zusatz von Maisflocken; 45—50% Leinkuchen u. Leinölmehl. Die Werte beziehen sich auf die verfütterten Vollrationen, nicht auf die einzelnen Futterstoffe. Der gegenseitige Ergänzungswert von 2 geringwertigen Proteinen, nämlich dem von Erdnußkuchen mit Mangel an Lysin u. Ossein mit Mangel an Tryptophan, wird gezeigt. (J. Dairy Res. 7. 97—121. Mai 1936. Kirkhill, Ayr, The Hannah Dairy Research Institute.) GROSZFIELD.

**G. Frölich und F. Haring**, *Versuche zur Feststellung der eiweißsparenden Wirkung von Melasse bei Milchkühen*. Nach Verss. mit insgesamt 21 Milchkühen von verschieden hoher Milchleistung, wobei eine gleichmäßige Mischung aus 80% Ölkucheneiweiß + 20% Melasse gegenüber unmelassiertem Ölkucheneiweiß verabreicht wurde, konnte eine eiweißsparende Wrkg. der Melasse bei der Milchbldg. sowohl bei einer der üblichen Norm an verdaulichem Eiweiß als auch bei einer an der unteren Grenze liegenden Eiweißgabe nachgewiesen werden. Die festgestellte Eiweißsparsparnis durch Melasse war weder auf die Zufuhr von im Futter enthaltenen Amidinen noch auf den Zuschuß von Körpersubstanz allein zurückzuführen, sondern auf eine Sonderwrkg. der Melasse auf die Milchbldg. (Reizwrkg. der in der Melasse enthaltenen Stoffe). Durch die eiweißsparende Wrkg. der Melasse kann der Verbrauch an Ölkuchen bei der Milchviehfütterung erheblich eingeschränkt werden. (Kühn-Arch. 40. 49—76. 1936. Halle a. d. Saale, Univ. Inst. f. Tierzucht u. Molkereiwesen.) GROSZFIELD.

**C. A. Elvehjem**, *Eine Untersuchung über den Nährwert von roher und pasteurisierter Milch*. Kurzer Sammelber. über neuere Arbeiten des Vf. Einzelheiten im Original. (Annu. Rep. int. Ass. Dairy Milk Inspectors 24. 196—202. 1936. Madison, Univ. of Wisconsin.) GROSZFELD.

**Otto Gratz**, *Zur Theorie der elektrischen Entsäuerung der Milch*. (Vgl. C. 1934. I. 2842.) Entgegen PIEN u. BAISSÉ (vgl. C. 1936. I. 2851) beruht die Entsäuerung nicht auf Umwandlung der l. Milchphosphate in unl. Al-Phosphat. Auch mit C- oder Pt- statt Al-Elektroden tritt die Entsäuerung ohne Veränderung der Elektroden ein. (Lait 16. 611—12. Juni 1936.) GROSZFELD.

**Wennemar Storck**, *Beitrag zur Kenntnis der Alkalibildner in Rohmilch*. Nach Unters. von 40 Stämmen aus Rohmilch besteht die physiol. Gruppe der Alkalibildner (AB.) im engeren Sinne aus solchen Bakterien, die auf Chinablaumilchzuckeragarnährböden den Chinablaufarbstoff ohne vorhergehende Blaufärbung sofort kräftig aufhellen; zu einer weiteren Gruppe sind die AB. mit einer anfangs geringen Säurebildung in Milchzuckerchinablaugar u. mit einer Säuerung in Traubenzucker-Chinablaugar zu stellen. Die isolierten AB. gehörten folgenden Bakteriengruppen an: Mikrokokken, Coryne- u. Mycobakterien, Sporenbildner, Streptokokken, Alcaligenes, Fluorescenz, Proteus u. Sarcinen. AB. sind, wenn ihr Wachstum in Milch durch Fehlen säuerungsfähiger Milchsäurebakterien ermöglicht wird, für die Qualität von Milch u. Milchprodd. im allgemeinen unerwünscht (vorzeitige Gerinnung durch Labbildung, Schleimbildg., abweichende Geruchs- u. Geschmacksstoffe). Eine Reihe von AB. (Sporenbildner, Streptokokken aus der Gruppe des Bact. lactis viscosum) sind kräftige Fettspalter u. können bei Butter die Fehler „alt“ u. „ranzig“ erzeugen. In der Weichkäseerei ist ein Teil der AB. (Mikrokokken, Coryne- u. Mycobakterien) wahrscheinlich nicht unerwünscht, weil sie, gegen Salz widerstandsfähig, bei der Käsereifungstemp. gut wachsen u. das Casein langsam abbauen. Keiner der AB. überstand die Dauerpasteurisierung (1/2 Stde., 63°). Als leicht erkennbares Merkmal für eine bei den AB. nicht seltene anfängliche Säurebildung in Milch erwies sich der Chinablaumilchzuckeragarstich. Alle Stämme, die im unteren Teil des Stiches Blaufärbung hervorriefen, säuerten auch zu Anfang in geringem Maße die Milch ohne Säuregerinnung hervorzurufen. Bei einigen Arten (Mikrokokken, Proteus, Fluorescenz, Bact. lactis viscosum, Sporenbildner) war die Alkalibildg. in der Milch recht beträchtlich. Die bekannte Beobachtung, daß bisweilen auf festen Nährböden trotz Indicatorzusatz weder die Säure noch Alkalibildg. festzustellen ist, erklärt sich aus der Red. des Farbstoffes durch die Bakterien infolge Sauerstoffmangels. Oft trat nach längerer Aufbewahrung Reoxydation des Farbstoffes ein. (Zbl. Bakteriol., Parasitenkunde Infektionskrankh. Abt. II. 94. 295—330. 4/7. 1936. Kiel, Preuß. Vers.- u. Forschungsanstalt f. Milchwirtschaft.) GROSZFELD.

\* **C. H. Whitnah, W. H. Riddell und W. J. Caulfield**, *Der Einfluß von Aufbewahrung, Pasteurisierung und Verunreinigung mit Metallen auf die Stabilität von Vitamin C in Milch*. Milch, roh oder nach dem Kurzzeithochtemp.-Verf. pasteurisiert, aber nicht mit Cu verunreinigt, wurde 35 Stdn. ohne erheblichen Vitamin-C-Verlust aufbewahrt. Solche Milch kann eine wichtige Vitamin-C-Quelle in der menschlichen Ernährung bilden. Pasteurisierungssapp. nach dem Kurzzeithochtemp.-Verf. mit Röhren von rostfreiem Stahl erwiesen sich als gut geeignet zur Erhaltung des Vitamin C in Milch; beim Pasteurisierungsvorgang trat keine erhebliche Zerstörung des Vitamin C ein, nur ein sehr geringer Verlust, wenn die Milch dann 24 Stdn. aufbewahrt wurde. Beim Dauerpasteurisierungsverf. wurden bedeutende Vitamin-C-Verluste festgestellt, auch wenn eine Verunreinigung mit Cu auf ein Minimum vermindert war; die Vitaminverluste waren oft beträchtlich sowohl bei der Pasteurisierung als auch bei der anschließenden Aufbewahrung. Pasteurisierte Milch mit Zusatz von 5  $\gamma$ /kg (p. p. b.) Cu enthielt nach 24 Stdn. weniger Vitamin-C als ohne Cu-Zusatz. Die Wrkg. von Eisen (0,1 g/kg) oder Cr u. Ni (je 1,0 g/kg) war kleiner als die von 5  $\gamma$ /kg Cu. Nur im Falle von Cu erhöhte Pasteurisierung u. Aufbewahrung die zerstörende Wrkg. des zugesetzten Metalles. Zugabe von täglich 0,3 g. Cu zum Futter setzte die Stabilität des Vitamin C in der Milch nach dem Pasteurisieren bedeutend herab u. erzeugte wahrscheinlich eine entsprechende Zunahme des Cu-Geh. der Milch. Dagegen sind n. Variationen des Cu-Geh. im Futter wahrscheinlich ohne deutliche Wrkg. auf das Milchvitamin C. (J. Dairy Sci. 19. 373—83. Juni 1936. Manhattan, Kansas Agricultural Experiment Station.) GROSZFELD.

\* **Stanislaw Kazimierz Kon und Kathleen Mary Henry**, *Vergleich des Vitamin-D-Gehaltes von Guernsey- und Shorthornbutter (-milch)*. (Vgl. C. 1936. I. 1254 u. II. 389.) Nach Verss. unter gleichen Bedingungen bei Weidegang enthielt Milchfett von Guernseykühen 0,35, von Shorthorn 0,28 internationale Einheiten Vitamin D/g, also nicht statist. bedeutende Unterschiede. Wenn diese Beziehung allgemein zutrifft, kann die relative Vitamin-D-Wirksamkeit der Milch der beiden Rassen einfach durch das Verhältnis der Fettgehh. ausgedrückt werden. (Biochemical J. 30. 776—79. Mai 1936. Reading, Univ. National Institute of Dairying.) GROSZFIELD.

**F. H. Mc Dowall**, *Geschwindigkeit der Temperaturänderung bei in Kisten verschiedener Art verpackter Butter*. Einzelheiten (Kurven, Tabellen) im Original. Schlechtere Isolierung kann beim Transport von Kühlraum zu Kühlraum rascheres Warmwerden der Butter in der Kiste u. damit Verschlechterung derselben bewirken; auch ist durch Anfeuchtung mit Kondenswasser bei schlechter Verpackung die Schimmelgefahr erhöht. (New Zealand J. Sci. Technol. 17. 666—73. April 1936. Palmerston, North, Dairy Research Institute.) GROSZFIELD.

**L. Hoton**, *Reine und verfälschte Butter*. Vf. bestimmt l. u. unl. flüchtige Fettsäuren (RMZ bzw. PZ.) u. Refraktion der unl. Fettsäuren bei 25° (R.). Dann wurde der Quotient  $Q = \text{RMZ} \times R/10 \text{ PZ.}$  von 24 für reine Butter auf 13,6 für Butter mit 10% Cocosfett gesenkt. Besonders stabil ist nach Literaturangaben R; Q wurde bei reiner Butter zwischen 15—50, bei Butterproben mit 10% Cocosfett zwischen 6—22 gefunden. Weitere Einzelheiten in Tabellen. (J. Pharmac. Belgique 18. 493—97. 511—16. 28/6. 1936.) GROSZFIELD.

**G. P. Sanders, K. J. Matheson und L. A. Burkey**, *Gerinnungstension von Milch und ihre Beziehung zur Quargfestigkeit bei der Käseherstellung*. Nach Verss. an 300 Milchproben befriedigt die Gerinnungsprobe von HILL nicht für die Best. der Quargfestigkeit in Milch für die Käseherst. Die Labgerinnungstension, gemessen mit dem Curd-O-Meter von HILL, war ganz für den Zweck geeignet u. die Best. der Labgerinnungszeit ziemlich befriedigend. Die pH-Werte von Milch stehen in bestimmter Beziehung zur Labgerinnungszeit u. zur Labgerinnungstension, weniger zur Gerinnungstension nach HILL. pH erwies sich als größerer Faktor bei der Beeinflussung der Labgerinnungszeit, während der Caseingeh. mehr die Labgerinnungstension beeinflusste. Gegen Lab stabile Milch war auch gewöhnlich gegen A. stabil. Die Stabilität gegen beide wurde erhöht durch Aufbewahrung der Milch zwischen 2—5° für wenige Stdn. bis zu mehreren Tagen, vermindert dagegen durch Zusatz von CaCl<sub>2</sub>. Homogenisierung senkte deutlich die Labgerinnungstension von Vollmilch, während die von Magermilch nicht verändert wurde; bei beiden wurde die Labgerinnungszeit nicht verändert. Abscheidung von Milchfett durch Abschleudern erhöhte die Labgerinnungstension u. verursachte eher eine geringe Erhöhung als Abnahme in der Labgerinnungszeit. Diese Beobachtungen führten zu dem Schluß, daß die quargerweichende Wrkg. der Homogenisierung vorwiegend auf einer Erhöhung der Fettdispersion beruht, wobei das Fett als physikal. Hindernis bei der Aggregation der Caseinmoleküle u. Micellen wirkt. Pasteurisierung rief eine deutliche Erweichung des Milchquarges u. eine geringe Erhöhung in der Labgerinnungszeit hervor, Vorliegen von Mastitis eine Erhöhung des pH, der Labgerinnungszeit u. eine Abnahme der Labgerinnungstension. (J. Dairy Sci. 19. 395—404. Juni 1936. Washington, D. C., U. S. Department of Agriculture.) GROSZFIELD.

**F. H. Mc Dowall und R. M. Doily**, *Untersuchungen über die Chemie der Cheddar-käseherstellung*. IV. *Lactose und Milchsäure in Molke und Quarg; das Vorhandensein von gebundenem Wasser im Quarg; die Existenz eines Donnangleichgewichtes zwischen Quarg und Molke; die Geschwindigkeit des Eindringens von Salz in den Quarg*. (III. vgl. C. 1935. II. 3027.) Der Geh. an Molke, Quarg u. Quargsaft im Laufe des Käseherstellungsvorganges wurde verfolgt, ebenso die Wrkg. eines Salzzusatzes in den verschiedenen Stufen des Verf. auf die Konz. an Lactose u. Milchsäure in der Molke. Bei Best. der Eindringungsgeschwindigkeit von Salz in den Quarg zeigte sich, daß in der Zeit, in der Käse normalerweise geformt (hooped) wird, nur wenig Salz in der Mitte jedes Quargstreifens vorgedrungen ist. 12 Stdn. darauf ist die Verteilung des Salzes im wesentlichen gleichmäßig. Die Umwandlung der Lactose in Milchsäure durch Säureweckerbakterien im Käsebottich ist nahezu quantitativ. Für die Ggw. von gebundenem W. in Käsequarg werden Beweise gebracht. Ein Donnangleichgewicht beherrscht, wie Vf. zeigt, die Verteilung der Elektrolyten zwischen Quarg u. Molke. (J. Dairy Res. 7. 156—75. Mai 1936. Palmerston, North, New Zealand.) GROSZFIELD.

**G. D. Elsdon und J. R. Stubbs**, *Die Berechnung des Wasserzusatzes aus dem Gefrierpunkt gewässerter Milchproben*. Nach Verss. liefert die A. O. A. C.-Formel bei der Berechnung des W.-Zusatzes aus dem Gefrierpunkt der Originalmilch  $T'$  u. der verdichtigen Milch  $T''$ :  $W = 100 (T - T'')/T'$  zu hohe Ergebnisse. Die verbesserte Formel:  $W = 100 (T - T'') (100\text{-Gesamtrockenmasse})/T'$  bis zu 25% W.-Zusatz genaue, bei höheren Gehh. (durch Dissoziationsvorgänge?) etwas erhöhte Werte. Letztere Formel beruht auf der Annahme, daß der Gefrierpunkt von verd. Lsgg. der Anzahl g gel. Stoffe in 100 g Lösungsm. proportional ist u. daß Konz.-Unterschiede die Assoziation, Dissoziation oder Hydratation der gel. Stoffe nicht beeinflussen. (Analyst 61. 382—86. Juni 1936. Liverpool 3, Lancashire County Council Lab.) GD.

**A. Massot und H. Lestra**, *Bestimmung der Chloride in Milch*. (Lait 16. 723—25. Juli/Aug. 1936. — C. 1936. I. 3235.) GROSZFELD.

**Edgar Roberts Ling**, *Die Titration von Milch und Molke als Mittel zur Bestimmung des kolloiden Calciumphosphats in Milch*. Die Titrationsmethode zur Best. des kolloiden  $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$  in Milch nach PYNNE (vgl. C. 1935. I. 3357) ergab fast gleiche Ergebnisse wie die Best. des gesamten kolloiden anorgan.  $\text{P}_2\text{O}_5$ . Auch in Milch mit zunehmendem Säuregrad wurde nahe Übereinstimmung zwischen wirklicher  $\text{P}_2\text{O}_5$ -Zunahme im Serum u. dem berechneten Wert aus dem Verschwinden des  $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$  (durch Titration gefunden) erhalten. Die Differenz zwischen wirklicher Zunahme an Serum-Ca in solchen Fällen u. der aus den Titrationswerten berechneten ist der Lsg. von Ca aus dem Ca-Salz von Caseinogen zuzuschreiben; aus so erhaltenen Zahlen folgt, daß kolloides Ca-Phosphat sich leichter in Milch löst als das Ca des Proteinsalzes. Eine geradlinige Beziehung bestand zwischen dem gewöhnlichen Titrationswert der Milch u. den 3 anderen bei der Best. benutzten Titrationswerten, ebenso zwischen Säuregrad des Quarks u. der Milch. Kurven u. Tabellen im Original. (J. Dairy Res. 7. 145—55. Mai 1936. Midland Agricultural College.) GROSZFELD.

**Yves Rivemale**, *Die Bestimmung der Lactose in Milch nach der Methode von Gabriel Bertrand*. Das nach amtlicher französ. Methode erhaltene Lactoserum enthält etwa 35 Vol.-% A. u. liefert bei der Zuckerbest. durch Konz.-Änderung (Verdampfen des A.), sowie Erniedrigung des Kp. zu niedrige Werte, richtige wie auf Grund von Verss. mit Lactose näher dargelegt, bei 10 Min. langem Kochen am Rückfluß. Auch durch Zuckerbest. in einem alkoholfreien Serum (nach CARREZ oder MASSOT-LESTRAT) läßt sich die Störung vermeiden. (Bull. Pharm. Sud-Est 40. 272—74. Juni 1936.) GD.

**F. H. McDowell und A. K. R. McDowell**, *Die Caseinbestimmung durch Formoltitration nach Fällung mit Säure*. Der Caseingeh. von Milch kann mit ziemlicher Genauigkeit durch Formoltitration des beim Füllen von 20 cem Milch mit Essigsäure + Na-Acetat erhaltenen Quarks gegen Phenolphthalein als Indicator bestimmt werden. Der Formoltiter, mal 1,05, liefert den Caseingeh. in g für 100 g Milch. (Analyst 61. 387—90. Juni 1936. Palmerston North, New Zealand, Dairy Research Inst.) GROSZFELD.

**Lascar Buruiana**, *Nachweis und Bestimmung von Urin in Milch*. Zusatz von Urin gibt sich bei den üblichen Milchunters.-Verdd. nicht zu erkennen. Das im einzelnen beschriebene Verf. beruht auf Best. des Kreatinins, von dem Urin im Mittel 120-mal mehr enthält als Milch. Noch 1% Urin sind so nachzuweisen. Vf. hat die übliche Kreatininbest. durch photoelektr. Colorimetrie verbessert, wobei Herst. einer Vergleichslsg. überflüssig ist. Die Lichtabsorption ist für kleine Mengen eine lineare Funktion der Konz. Als Klärmittel wird das Kupferkalkgemisch von VAN SLYKE verwendet, das allerdings 65% des Kreatinins, wenn auch unter gleichen Bedingungen ziemlich konstant, niederschlägt. Zur Ablesung des Uringeh. werden Hilfstabellen angegeben. (Lait 16. 698—705. Juli/Aug. 1936. Bukarest, Faculté de Médecine Vétérinaire.) GROSZFELD.

**Joseph F. Phelan**, *Einige Wirkungen der vorgeschlagenen neuen bakteriologischen Techniken*. Da nach den neueren Verf. mit Tryptonglucosemagermilchagar u. Brütung bei 32° höhere Ergebnisse als nach der heute noch gebräuchlichen Standardtechnik erhalten werden, empfiehlt Vf. große Vorsicht bei der amtlichen Einführung der neuen Verf., gegebenenfalls Neufestsetzung der geltenden Standardzahlen für Milch u. Milchprodd. (J. Dairy Sci. 19. 385—94. Juni 1936. Boston, Mass., H. P. Hood & Sons, Inc.) GROSZFELD.

**R. E. Buchanan**, *Schnellproben auf Säuregehalt von Rahm*. Wiedergabe von Schnellprüfungsmethoden mit bestimmten Mengen  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ , Farringtonlsg. (aus besonderen Tabletten), Kalkwasser oder NaOH bei Verwendung von Phenolphthalein als

Indicator. Einzelheiten im Original. (Agric. Exp. Stat. Iowa State Coll. Agric. mechan. Arts. Bull. 334. 12 Seiten. 1935.) GROSZFELD.

**S. L. Tuckey**, *Einige praktische Verfahren zur Prüfung auf Sediment in Rahm*. In frischem Rahm kann vorhandener Quarg oder Casein durch einfache Verdünnung in filtrierbaren Zustand gebracht werden, nicht mehr in Sauermilch oder Sauerrahm, wo die Dispersion nur durch Alkalien, wie  $\text{NaHCO}_3$ ,  $\text{NaOH}$ ,  $\text{NH}_3$ , Borax oder verd. Säure (HCl), erreicht wird. Nach dieser Behandlung wird der Rahm durch ein Sedimentfilter filtriert, der Rückstand mit W. ausgewaschen, getrocknet u. als Schaustück verwendet. Angabe prakt. Arbeitsvorschriften. (Nat. Butter Cheese J. 27. Nr. 10. 6—7. 22. 25/5. 1936. Urbana, Univ. of Illinois.) GROSZFELD.

**Ovolo Inc.**, Oakland, übert. von: **Arthur V. Swarthout**, San Francisco, und **Miroslav Tamele**, Oakland, *Konservieren von Eihalt*. Die auf etwa 63° erwärmte Eimasse wird unter vermindertem Druck ( $\frac{1}{5}$  at) in Ggw. von  $\text{O}_2$  in Büchsen verschlossen u. hierauf einer plötzlichen Kältebehandlung unterworfen. (Can. P. 354 696 vom 10/4. 1934, ausg. 10/12. 1935.) VIELWERTH.

**M. I. Gorjajew**, U. S. S. R., *Herstellung sterilisierter Butter*. Milch mit einer SZ. von höchstens 22 wird auf 40° erwärmt u. separiert. Die Sahne mit etwa 28—30% Fett wird das zweite Mal unter Erwärmung der Zentrifugenteller auf etwa 70—90° separiert, wobei ein Prod. mit 77—78% Fett erhalten wird. Dies Prod. wird in einen Verdampfer gebracht, in dem 4—5% W. entfernt werden, wodurch der Fettgeh. auf 82—83% steigt. Das entwässerte Prod. wird in Dosen gefüllt u. bei 120° sterilisiert. (Russ. P. 46 423 vom 16/7. 1935, ausg. 31/3. 1936.) RICHTER.

**Georg Mayrhofer**, Innsbruck, Österreich, *Fettbestimmung in Milch, Sahne o. dgl.* Das zu analysierende Milchquantum wird in einem Butyrometer mit A. (in einer Kapsel aus Keratin, Gelatine o. dgl.) u. gegebenenfalls mit Fettlösungsm., sowie mit gleichzeitig zugesetzten festen Atzalkalien u. festen Säuren (in dosierten Tabletten), deren Salze eiweißlösende Eig. besitzen, durchgeschüttelt u. in einem wärmeisolierten Gefäß so lange (einige Minuten) stehen gelassen, bis bei der durch die innere Lösungs- u. Neutralisationswärme auftretenden Temp.-Steigerung (40—70°) eine quantitative Abscheidung des fl. Milchfettes bzw. Fettlösungsgemisches stattgefunden hat, worauf die Fettmenge abgelesen wird. (Oe. P. 144 387 vom 17/4. 1935, ausg. 25/1. 1936.) BIBERSTEIN.

## XVII. Fette. Seifen. Wasch- u. Reinigungsmittel. Wachse. Bohnermassen usw.

**L. Adriaens**, *Der ölführende „Bushaie“ von Kivu*. Unters. der Samen u. des Öles von *Lebrunea Bushaie Stasser*, eines 30 m hohen Baumes (*Guttiferae*), heim. in der Nähe der großen afrikan. Seen. Die Kerne der 5—21,95 g wiegenden Samen betragen 24,4—31,2% des Samens. Das aus den Kernen gewonnene Öl (63,175—56,23%) ist fl. bei 15°, schmeckt bitter u. ist geruchlos.  $D^{17,6}$  0,9140,  $D^{15}$  0,9156,  $n^{20} = 1,4708$ , SZ. 7,4, VZ. 182,8, JZ. (WIJS) 83,4, AZ. (ANDRÉ, Xylol) 31,5, VZ. des acetylierten Öles 210,4, RMZ. 4,3, Polenskezahl 0,8, Unverseifbares 0,53%. Fettsäuren: NZ. 197,0, mittleres Mol.-Gew. 284,7, JZ. 86,15, AZ. 30,6, gesätt. Säuren 9,3%, ungesätt. 90,7%. Die gesätt. Säuren enthalten neben Stearinsäure noch eine Säure vom F. 80° ( $\text{C}_{21}$ ) u. eine Säure vom F. 59° (Palmitinsäure). Die ungesätt. Säuren bestehen prakt. nur aus Ölsäure. (Congr. Chim. ind. Bruxelles 15. I. 182—88. 1935.) SCHÖNFELD.

**Sei-ichi Ueno** und **Masayoshi Iwai**, *Untersuchung der gesättigten Fettsäuren von vollständig hydrierten Ölen durch fraktionierte Destillation*. I. Gehärtetes Baumwollsaatöl. Die fraktionierte Hochvakuumdest. der Methylester der Baumwollsaatartfettsäuren (NZ. 191,5, JZ. 0,86, F. 63,5—64,3°, E. 60,6°) u. Unters. der Einzelfractionen spricht für folgende Zus. des Fettsäuregemisches: sehr wenig Myristinsäure, ca. 17% Palmitinsäure, ca. 76% Stearinsäure, ca. 7% Arachinsäure. (J. Soc. chem. Ind., Japan [Suppl.] 38. 602B—03B. 1935. Osaka, Univ. [Nach engl. Ausz. ref.]) SCHÖNF.

**Charles Lepierre**, *Sardinienöle*. (Congr. Chim. ind. Bruxelles 15. II. 647—62c. 1935. — C. 1936. II. 212.) SCHÖNFELD.

**Sei-ichi Ueno**, *Vorkommen einiger neuer Alkohole und Kohlenwasserstoffe im Pottwalöl (Spermöl)*. Das Unverseifbare aus dem fl. Anteil des Pottwalöles wurde bei 15 mm destilliert. Die Fraktion bis 150° hatte die AZ. 168,0, JZ. (WIJS) 54,3. Durch fraktionierte Dest., Acetylierung der Einzelfractionen usw. wurde die Ggw. der Alkohole

C<sub>9</sub>, C<sub>10</sub>, C<sub>12</sub> u. C<sub>14</sub> nachgewiesen. (J. Soc. chem. Ind., Japan [Suppl.] 38. 608B—11B. 1935. Osaka, Univ. [Nach engl. Ausz. ref.]) SCHÖNFELD.

Iwao Sakuma und Iso Momose, *Studien über das Bleichen von Japanwachs*. III. (II. vgl. C. 1936. II. 718.) Der Extinktionskoeff. des PAe.-I. Anteiles des gebleichten japan. Bienenwachses war kleiner als des natürlichen Prod. Sonnengebleichtes Wachs vertieft seine Farbe im Dunkeln; Alkali beschleunigte den Prozeß. Allzulange Sonnenbleiche ist zu vermeiden. (J. Soc. chem. Ind., Japan [Suppl.] 38. 503B—04B. 1935. Tainan, Formosa. [Nach engl. Ausz. ref.]) SCHÖNFELD.

J. F. T. Berliner, *Opalwachs*. Kurzer Überblick über Eigg. u. Verwendung dieses von DUPONT hergestellten Erzeugnisses. (Ind. Engng. Chem., News Edit. 28. 187. 192. 10/5. 1936.) W. WOLFF.

Ph. J. van der Kelen, *Nachweis von Hartfetten in Schweinefett*. Der Nachweis kann nach der Schmelzpunktdifferenzmethode von BÖMER u. durch die Best. der Isoölsäure geführt werden. Mittels beiden Methoden können 10% Hartfett stets, 5% meistens nachgewiesen werden. Die höchste bei den festen TWITCHELL-Säuren des Schweinefettes gefundene JZ. war 2,27. Hartfette von niedrigem F. beeinflussen nicht die F.-Differenz nach BÖMER, weil die festen Hartfettglyceride bei der Ä.-Krytallisation noch vor Erreichen des F. 61° ausscheiden. Dagegen sind die niedrigschmelzenden Glyceride im Schweinefett leichter durch die JZ. der festen Säuren (Isoölsäure) nachzuweisen; indessen können z. B. 5% Tranhartfettgeh. sich mitunter dem Nachweis entziehen, während 10% mit Sicherheit nachweisbar sind. Angefangen mit 5% Hartfett vom F. mindestens 41—43° lassen sich 5% Hartfett nach BÖMER nachweisen. Die festen *Butterfettsäuren* hatten die JZZ. 3,06—5,04. Hartfett wäre also erst bei einer JZ. der festen Säuren von über 6 feststellbar. (Congr. Chim. ind. Bruxelles 15. II. 597—99. 1935.) SCHÖNFELD.

S. K. Sharma, *Anwendung der Rhodanzahl bei der quantitativen Bestimmung von Öl- und Linolsäure in natürlichen, linolensäurefreien Ölen nach Kaufmann*. Hinweis auf einige Fehler bei der Berechnung des Öl- u. Linolsäuregeh. in der Arbeit von GODBOLE u. SADGOPAL (C. 1935. I. 3219). (J. Indian. chem. Soc. 13. 151—54. März 1936. Benares, Univ.) SCHÖNFELD.

Josef Gangl, *Allersbestimmung fossiler Knochenfunde auf chemischem Wege*. Durch die Best. der Kennzahlen des mit PAe. extrahierten Fettes ist es möglich, die Echtheit fossiler Knochenfunde festzustellen. Das Fett eines ca. 3700 Jahre alten Knochens hatte (0,02% PAe.-Extrakt) den F. 60,1°, JZ. 4,1, VZ. 200,1, SZ. 197,2. Das Fett eines 5500 Jahre alten Hammelfleischstückes hatte die JZ. 2,5, VZ. 202,5, SZ. 196,8. Charakterist. sind demnach die Änderungen des F. u. der JZ. Der Zusammenhang zwischen JZ. u. Lagerungszeit ist, falls auf der Ordinate die JZZ. u. auf der Abszisse die Lagerungszeit aufgetragen werden, durch eine Kurve charakterisiert, die sich asymptot. der Abszisse nähert. Nach bisherigen Verss. ist mit einem Abfall der JZ. auf die Hälfte ihres ursprünglichen Wertes nach einer etwa 500-jährigen Lagerungszeit zu rechnen. Bei sehr langen Lagerungszeiten wird das Urteil immer unsicherer. Beobachtungen unter der Analysenquarzlampe führten zu keinen Erfolgen. (Österr. Chemiker-Ztg. [N. F.] 39. 79—82. 15/5. 1936.) SCHÖNFELD.

G. S. Petrow, U. S. S. R., *Herstellung von Reinigungs- und Netzmitteln*. Die Ester der bei der Oxydation von Mineralöl-KW-stoffen erhaltenen Naphthen- u. Carbonsäuren werden mit ungesätt. Fettsäuren u. gegebenenfalls nach Zusatz arom. KW-stoffe sulfoniert. — 75 (Teile) des Methylesters der bei der Oxydation von Mineralölen erhaltenen Säuren mit einer SZ. 40, VZ. 141 u. JZ. 64,7 werden mit 20 Sonnenblumenöl u. 50 Naphthalin vermischt u. bei 20—40° mit 50 H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (D. 1,84) sulfoniert. Das Sulfonierungsprod. wird in üblicher Weise aufgearbeitet u. kann als *Seifenersatz* verwendet werden. (Russ. P. 46 319 vom 27/7. 1935, ausg. 31/3. 1931.) RICHTER.

John L. Hardin Laboratories, Inc., übert. von: John L. Hardin, Cincinnati, Oh., V. St. A., *Herstellung eines Reinigungsmittels*, dad. gek., daß unter Rühren W., Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, A., NH<sub>4</sub>OH, Gasolin oder Bzn. zusammengebehen werden. — Z. B. finden 6 Gallonen W., 6 Pfund Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, je 32 Unzen A. u. NH<sub>4</sub>OH Verwendung. (Can. P. 351 843 vom 1/8. 1934, ausg. 23/7. 1935.) SCHREIBER.

Canadian Industries Ltd., Montreal, Quebec, Canada, übert. von: William W. Lewers, Parlin, N. J., V. St. A., *Herstellung eines Poliermittels*, dad. gek., daß einer aus 6—18 (‰) Infusorienerde, 8—25 Öl, 0,1—0,5 Tragant u. 50—80 W. bestehenden M. ein Metallsalz zugesetzt wird, das auf Grund von Hydrolyse ein gallert-

artiges Hydroxyd bildet. — Der M. können auch 3—8 Glycerin zugesetzt sein. (Can. P. 353 054 vom 12/9. 1934, ausg. 17/9. 1935.) SCHREIBER.

## XVIII. Faser- u. Spinnstoffe. Holz. Papier. Cellulose. Kunstseide. Linoleum usw.

**Hans-Joachim Henk**, *Die Rolle der Enzyme in der Textilindustrie*. Die Verwendung der verschiedenen Enzyme beim Schlichten, Waschen, Appretieren u. bei der Vorbereitung roher Gespinnstfasern ist erläutert. (Mschr. Text.-Ind. 51. 157. Juli 1936.) SÜVERN.

**André Gagnaire**, *Studie über das Carbonisieren von Geweben und das verwendete Material*. Gutes Entschlichten vor dem Carbonisieren ist erforderlich. Stärkereste in der Ware gehen durch die Säure in Dextrin oder Glykose über, die sich caramellisieren u. zu Fehlern Veranlassung geben. Nähere Angaben über das Imprägnieren mit der Säure. (Ind. textile 53. 251—53. Mai 1936.) SÜVERN.

**H. Berg**, *Wie ist das Knittern bei Streichgarn- und Kammgarnwaren zu verhüten?* Das Verf., durch Kunstharze Knitterfreiheit zu erzielen, ist bei Streich- u. Kammgarnwaren ungeeignet. Hier muß elast. u. leicht erholungsfähiges Material verwendet, mit nicht zu starker Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>-Lauge gearbeitet, vorsichtig angewalkt u. beim Dekatieren mit niedrigen Dampfspannungen gearbeitet werden. Sehr geeignet ist die NaBdekatur. (Mschr. Text.-Ind. 51. 191—92. Juli 1936.) SÜVERN.

**Petzall**, *Chemische Versteifung an Stelle von Stärke in der Wäscheindustrie?* Bemerkungen zu dem Verf. von TRUBENSING, nach welchem zum Verkleben der Lagen Fäden oder Gewebe aus Cellulosederivv. verwendet werden, die teils netzartig sind, teils die Fadenbreite oder eine größere haben. (Mschr. Text.-Ind. 51. 161—62. Juli 1936.) SÜVERN.

**A. Molnar**, *Ein interessanter Fall katalytischen Angriffes auf Wolle*. Gebräunte Stellen in Wollgarn waren durch Fe(OH)<sub>3</sub> u. FeS verursacht, die betroffenen Stellen waren unelast., rauh u. hart wie übertrocknete Wolle, sie quollen auch nicht beim Waschen. Schäden durch Katalyse treten schon bei 101—103° auf. (Mschr. Text.-Ind. 51. 158. Juli 1936.) SÜVERN.

**A. J. Corey und O. Maass**, *Der Einfluß der Wasserstoffionenkonzentration bei der Vorbehandlung von Holz auf seine folgende Entlignifizierung*. Die früher (vgl. C. 1936. I. 1146) an Rottannespänen gemachte Beobachtung, daß Vorbehandlung des Holzes in W. bei 130° die Geschwindigkeit der Entlignifizierung durch Ca-Bisulfid herabsetzt, konnte bei Vers., die am Holz der schwarzen Sprossenfichte durchgeführt wurden, bestätigt werden. Um festzustellen, ob diese Wrkg. auf die Ggw. von Säuren, Alkalien oder Salzen zurückzuführen ist, wurden Holzspäne mit W. getränkt, 6 Stdn. bei 130° mit verschiedenen Lsgg. behandelt, die Reagentien ausgewaschen, die Späne getrocknet u. in gleicher Weise aufgeschlossen. Es wurde festgestellt, daß gesätt. KCl-Lsg. einen geringeren Einfluß ausübt als W., doch beträgt der Entlignifizierungsgrad des so behandelten nur die Hälfte des unbehandelten Holzes; Erhitzen in gesätt. Ca(OH)<sub>2</sub>-Lsg. wirkte etwa in gleichem Maße wie Vorbehandlung mit W. Etwa in gleicher Weise wie KCl-Lsg. wirkte 1/10-n. Essigsäure u. bei Einw. von 1/10-n. NH<sub>4</sub>OH ist der folgende Aufschluß außerordentlich erschwert. Da also die Kocheigg. von Holz sowohl durch saure als auch durch alk. Lsgg. beeinflußt werden, schien der Effekt auf die pH der Lsg. zurückzuführen zu sein, u. da beim Kochen von Holz in dest. W. die Lsg. infolge der Bldg. von Essigsäure u. Ameisensäure sauer wird, besteht die Vorbehandlung in W. tatsächlich in einem Erhitzen des Holzes in saurer Lsg. Hierbei kommt naturgemäß der Erhitzungstemp. ein Einfluß zu, u. Vers., die in einem Temp.-Intervall von 100 bis 140° durchgeführt wurden, zeigten, daß dieser bedeutend ist. Da gefunden wurde, daß die pH des W. nach Vorbehandlung abnahm, wurde in einem Vers. durch Durchpressen von W. durch ein Holzstück die pH mehr konstant gehalten, wobei sich zeigte, daß die nachfolgende Entlignifizierung beschleunigt wurde. Vers. in gepufferten Lsgg. ergaben, daß bei einem pH von etwa 4,6 (bei gewöhnlicher Temp.) der Einfluß der Vorbehandlung am geringsten ist; ober- u. unterhalb dieses Wertes nimmt mit steigender Zeitdauer der Vorbehandlung die Schwierigkeit der Entlignifizierung entsprechend zu. (Canad. J. Res. 13. Sect. B. 289—95. 1935. Montreal, Mc Gill Univ.) SCHICKE.

**Vittorio Zignoli**, *Cellulosefabrikation aus einheimischen Fasern*. Überblick über die in Italien bestehenden Möglichkeiten der Cellulose- u. Papiergewinnung aus einheim. Rohstoffen u. die in einer Vers.-Fabrik durchgeführte Cellulosedarst. aus Stroh.

Der Aufschluß wird in einem Turm mit feuchtem Cl<sub>2</sub> durchgeführt. (Graphicus 26. Nr. 3. 16—19. März 1936.) R. K. MÜLLER.

**H. Kato**, Studien über die Nutzbarmachung von Bagasse. IV. Physikalische Eigenschaften von Celotex. 2. Reißfestigkeit, Biegefestigkeit und Härte. V. Physikalische Eigenschaften von Celotex. 3. Oberflächenfarbe und ihre Veränderung. VI. Physikalische Eigenschaften von Celotex. 4. Verbrennungspunkt. VII. Einige Messungen über thermische Einflüsse in einem Celotextraum. (III. bzw. Teil 1 vgl. C. 1936. I. 473.) (Cellulose Ind. 11. 10. 19. 12. 20. 23. 1936. [Nach engl. Ausz.]) FRIEDEMANN.

**B. F. Goodrich Co.**, New York, V. St. A., Nachgiebiges Material für Polsterzwecke. Das Fasermaterial, z. B. Haar, wird in Form einer dünnen offenmaschigen Platte oder Bahn angeordnet. Hierauf wird mit einem Klebemittel besprüht u. nach dem Trocknen gegebenenfalls in eine Klebemittellsg. getaucht. Als geeignete nachgiebige Bindemittel werden genannt Leim, Nitrocelluloseverb. oder eine wss. Kautschukdispersion. (Dän. P. 51 730 vom 17/8. 1932, ausg. 8/6. 1936. A. Prior. 18/8. 1931.) DREWS.

**Kai Valdu Ingvard Jensen**, Kopenhagen, Dänemark, Herstellung einer aus kautschuküberzogenen zusammenhängenden Fasern bestehenden porösen Polsterung, Matte, Wandbekleidung o. dgl. Das Fasermaterial beliebigen Ursprungs (tier. oder pflanzliches Haar, Zellstoffasern, Pflanzenfasern, Heu, Tang, Jute o. dgl.) wird vor dem Überziehen mit Kautschuk mit Keratin behandelt. Statt des handelsüblichen techn. Keratins kann man eine Lsg. eines durch Einkochen von Schlachthausabfällen erhaltenen Prod. verwenden. Der Behandlung mit Keratin kann noch eine Behandlung mit Klebemittellsgg. vorangehen. Die Imprägnierung erfolgt unter Zusammendrücken der M. Nach diesem Verf. hergestellte Polster o. dgl. zeichnen sich durch hohe Elastizität aus. (Dän. P. 51 561 vom 20/4. 1931, ausg. 27/4. 1936.) DREWS.

**Giulio Purgotti**, Perugia, Italien, Imprägnieren von Filz (z. B. für Hüte) zum Schutz gegen äußere Einflüsse u. a. auch gegen Parasiten. Der Filz wird mit Kautschuk getränkt u. einer Vulkanisierung unterworfen. (It. P. 320 461 vom 7/10. 1933.) SALZMANN.

**E. von Osten**, Hauset, Belgien, Herstellung eines Trockenfilzes für Papiermaschinen. Der Filz wird mit einer Kautschuklsg. getränkt, so daß die Textilfasern von Kautschuk umschlossen werden, ohne daß die Poren des Gewebes verschlossen werden. (Belg. P. 394 945 vom 11/3. 1933, Auszug veröff. 12/9. 1933. D. Prior. 30/4. 1932.) M. F. MÜ.

**E. I. du Pont de Nemours & Co.**, Wilmington, Del., V. St. A., Reinigen von Papiermaschinenfilzen, insbesondere von Fourdriniermaschinenfilzen, unter Verwendung von 1. Salzen von höhermolekularen Fettalkoholschwefelsäureestern mit mindestens 8 C-Atomen in gerader Kette, gegebenenfalls zusammen mit anderen Reinigungsmitteln, Lösungsmm., Seifen oder anderen Emulgierungsmitteln. — Z. B. wird ein Gemisch benutzt, das in der Hauptsache aus dem Na-Salz des Laurinschwefelsäureesters u. zum geringeren Teil aus den Na-Salzen des Stearin- u. Cetylschwefelsäureesters besteht. — Z. B. wird der Filz mit einer Lsg. des Gemisches etwa 15 Minuten gewaschen u. anschließend 15 Minuten gespült. — Mit einer 0,25%ig. Lsg. des Estergemisches, die etwa 0,5% Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> enthält, wird der Filz bei 90° F von Pech, Teer, Na- oder Al-Resinat, Ton u. anderen anorgan. Verunreinigungen befreit. (E. P. 445 179 vom 2/7. 1934, ausg. 7/5. 1936.) M. F. MÜLLER.

**Edward James Trimbey**, Glens Falls, New York, V. St. A., Trennen oder Seihen von mechanischer oder chemischer Papiermasse. In einer geeigneten zylindr. Siebkammer wird der M. eine rotierende Bewegung erteilt, wobei sie unter dem Einfluß der Zentrifugalkraft ein Sieb passieren muß. Es ist wesentlich, daß die Strömung auf der gesamten Sieboberfläche period. ihre Bewegungsrichtung ändert. Zu diesem Zweck erzeugt man durch ein sich hin u. her bewegendes Diaphragma Druckschwankungen, wodurch die Sieboberfläche von Faseransammlungen befreit wird. (Finn. P. 17 032 vom 30/10. 1934, ausg. 20/6. 1936. Can. Prior. 28/8. 1934.) DREWS.

**Raffold Process Corp.**, übert. von: **Harold Robert Rafton**, Andover, Mass., V. St. A., Herstellung von Papier, das mit CaCO<sub>3</sub>·Mg(HCO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> gefüllt ist. Das Füllmittel wird erhalten durch Aufschlüssen von Dolomitkalk mit sd. W. unter Rühren etwa 2—3 Stdn. lang. Anschließend wird die M. mit W. verd., so daß 1—2 Pfund festes Prod. in einer Gallone W. verteilt sind. Die erhaltene Suspension wird auf Temp. oberhalb 60°, zweckmäßig auf etwa 100° erhitzt, worauf sie mit CO<sub>2</sub> innerhalb 8 bis 24 Stdn. gesätt. wird. Dabei fällt zunächst alles Ca als CaCO<sub>3</sub> aus, worauf das Mg

in Mg(HCO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> übergeht. Der entstandene Nd. wird durch ein Ultrafilter abgetrennt. Er dient als *Papierfüllmittel*. (A. P. 2 033 954 vom 26/1. 1932, ausg. 17/3. 1936.) M. F. MÜLLER.

**Pattiloch Processes Inc.**, übers. von: **Donald K. Pattiloch** und **Isabelle B. Pattiloch**, Boston, Mass., V. St. A., *Herstellung von Papier* unter Verwendung von *gelatinierter Stärke* (I). Gemahlene Cellulosefaser, I u. Al<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>3</sub> werden in einem Holländer zu einem Faserstofffrei verarbeitet. Nach dem Ablassen der M. aus dem Holländer wird etwa 1% Na-Aluminat zugesetzt, das sich mit dem Al<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>3</sub> unter Bldg. von Al(OH)<sub>3</sub> umsetzt. Letzteres scheidet sich in Form eines flockigen Nd. ab, der sich mit der I vereinigt u. sich als Überzug auf den Cellulosefasern niederschlägt. (A. P. 2 036 882 vom 21/6. 1934, ausg. 7/4. 1936.) M. F. MÜLLER.

**Brown Co.**, übers. von: **George A. Richter**, Berlin, N. H., V. St. A., *Herstellung von Papier*, das beim Trocknen nur wenig schrumpft, aus alkalilöslichen *Oxycellulose-äthern*. Z. B. wird durch Einw. von Äthylenoxyd auf Alkalicellulose in Ggw. von Pyridin der *Oxycelluloseäthyläther* erhalten. In ähnlicher Weise können auch andere Alkyläther, wie *Methyl-, Propyl- oder Butyläther*, benutzt werden. Zur Papierherst. werden die Oxycelluloseäther gemahlen. Gegebenenfalls wird dem Äther gemahlene nicht mercerisierte Cellulose zugesetzt. (A. P. 2 038 679 vom 7/2. 1934, ausg. 28/4. 1936.) M. F. MÜLLER.

**Murray Liquafilm Corp.**, übers. von: **John D. Murray**, Chicago, Ill., V. St. A., *Herstellung von Papier* für Druck- u. lithograph. Zwecke, das einen elast. u. glänzenden Überzug besitzt. Als Überzugsmaterial dient ein Celluloseester, wie Celluloseacetat oder -nitrat, der in einem alkoholfreien Lösungsm. unter Zusatz eines Weichmachungsmittels, ferner eines Estergummi u. Paracumaron-Indenharzes (I) gel. ist. — Z. B. werden benutzt 40 (Gewichtsteile) Nitrocellulose, 18 Diamylphthalat, 2 Phthalsäuremonoglykolester u. je 20 Estergummi u. I. Als Lösungsm. dient ein Gemisch aus 20 (°/o) Äthylacetat, 20 Butylacetat u. 60 Toluol. (A. P. 2 038 751 vom 2/2. 1933, ausg. 28/4. 1936.) M. F. MÜLLER.

**Standard Oil Development Co.**, übers. von: **Carleton Ellis**, Montclair, N. J., V. St. A., *Herstellung von wasserdichtem Papier- oder Pappenmaterial*, insbesondere für Verpackungszwecke. Papier oder Pappe wird mit einer Emulsion eines synthet. Gasölharzes imprägniert oder das Harz wird als Zwischenschicht zwischen mehreren Lagen Papier oder Pappe angeordnet. Gegebenenfalls wird das Harz zusammen mit anderen wasserdichtmachenden Stoffen, wie Paraffinwachs, verwendet. Das synthet. Harz wird erhalten aus Petroleumöl durch wiederholtes Erhitzen unter hohem Druck. Dabei entsteht ein Harz, das mit Asphalten, Teeren u. Schwerölen verunreinigt ist. Durch Dest. im Hochvakuum werden daraus die Schweröle entfernt u. anschließend wird das Harz mit leichten KW-stoffen extrahiert, wobei insbesondere die Asphaltstoffe u. Peche zurückbleiben. Nach dem Abdest. des Lösungsm. bleibt ein rotgelbes oder rotbraunes geruch- u. geschmackloses Harz als Rückstand, das zum Imprägnieren des Papiers oder der Pappe benutzt wird. (A. P. 2 042 299 vom 24/9. 1931, ausg. 26/5. 1936.) M. F. MÜLLER.

**Eastman Kodak Co.**, übers. von: **Leonard E. Branchen** und **George R. Clark**, Rochester, N. Y., V. St. A., *Herstellung von wasserdichtem Papier* durch Aufbringen eines Überzuges von *Wachs* u. anschließend von *Nitrocellulose*. Wesentlich ist dabei, daß der Wachsüberzug nur dünn ist. Z. B. wird eine höchstens 10°/o ig. Lsg. von Paraffin, Walrat oder Bienenwachs angewandt. Als Lösungsmm. dienen Petroleumnaphtha, Gasolin, Bzl. oder Toluol. Bei Verwendung von Pergamynpapier wird ein durchsichtiges Papier erhalten, während gewöhnliches Papier mehr oder weniger durchscheinend ist. Es dient insbesondere zum Verpacken von *Nahrungsmitteln*, Chemikalien, *Tabak* u. Fettstoffen aller Art. — Zeichnung. (A. P. 2 036 392 vom 27/6. 1932, ausg. 7/4. 1936.) M. F. MÜLLER.

**George La Monte & Son**, Nutley, N. J., übers. von: **Francis L. Simons**, Needham, Mass., V. St. A., *Herstellung von Sicherheitspapier* durch Imprägnieren von Papier mit einer wss. Lsg. eines *Alkali- oder Erdalkaliferrocyanids* u. eines *Alkaliphosphats*. — Z. B. wird eine Lsg. benutzt, die 10°/o Na<sub>4</sub>FeCN<sub>6</sub>, 12°/o Na<sub>2</sub>HPO<sub>4</sub> u. 1°/o NaH<sub>2</sub>PO<sub>4</sub> oder in einem anderen Falle 7,5°/o K<sub>4</sub>FeCN<sub>6</sub>, 15°/o Na<sub>2</sub>HPO<sub>4</sub> u. 1°/o H<sub>2</sub>PO<sub>4</sub> enthält. (A. P. 2 037 937 vom 9/5. 1933, ausg. 21/4. 1936.) M. F. MÜLLER.

**John Mac Laurin**, Ware, Mass., V. St. A., *Herstellung von Abziehbilderpapier*. Die aus ungeleimtem Stoff hergestellte Papierbahn wird in vorgetrocknetem, aber noch feuchtem Zustande vor dem Kalandern mit einem Klebemittel, z. B. aus Stärke

oder einem Gemisch von Stärke u. Dextrin, auf derjenigen Seite überzogen, wo das Bild aufgedruckt werden soll. Anschließend wird das Papier getrocknet u. kalandert. — Zeichnung. (A. P. 2 036 422 vom 10/8. 1933, ausg. 7/4. 1936.) M. F. MÜLLER.

John Mac Laurin, Ware, Mass., V. St. A., Herstellung von Abziehbilderpapier, ausgehend von mit Harz schwach geleimtem Papier. Das Papier wird auf der einen Seite mit einem Überzug aus Stärke u. anschließend aus Dextrin versehen. Zweckmäßig wird auf die Dextrinschicht ein Lack- oder ein Metallüberzug aufgebracht, auf den dann das Bild aufgedruckt wird. Um das geleimte Papier beim Abziehen schnell zu erweichen, wird dem W. ein Durchdringungsmittel, z. B. Türkischrotöl oder ein Fettalkoholsulfonat, zugesetzt. — Zeichnung. (A. P. 2 038 118 vom 17/9. 1934, ausg. 21/4. 1936.) M. F. MÜLLER.

Soc. An. des Anciens Établissements Braunstein Frères, Frankreich, Herstellung von Zigarettenpapier. Gemäß dem Verf. der F. P. 732872; C. 1933. I. 4526 werden dem Papierstoff etwa 0,8% Stearinsäure zugesetzt u. außerdem wird noch eine anorgan. Substanz dem Stoff beigegeben, die unverbrennbar ist u. beim Abbrennen des Papiers keine Verfärbungen gibt. Solche Substanzen sind z. B. TiO<sub>2</sub> oder andere weiße Metalloxyde, Asbest u. andere. Z. B. werden dem Stoff 2% TiO<sub>2</sub> zugesetzt. (F. P. 798 186 vom 11/2. 1935, ausg. 11/5. 1936.) M. F. MÜLLER.

Konrad Kurz, Fürth, Bayern, Echtgoldfolien für Zigarettenmundstückbelag, dad. gek., daß 1. auf einen Träger aus Cellulosehaut, glattem dünnem Papier, z. B. Pergamypapier o. dgl., Au oder eine Au-Legierung kathod. aufgestäubt wird, — 2. der Träger mit einer Lackschicht als Unterlage für die aufzustäubende Schicht aus Au oder einer Au-Legierung versehen wird. (D. R. P. 630 817 Kl. 79b vom 14/7. 1933, ausg. 6/6. 1936.) ALTPETER.

Consolidated Paper Corp. Ltd., Montreal, übert. von: John Arthur Hambly, Three Rivers, Quebec, Canada, Aufarbeitung der Schwarzlaugen von der alkalischen Zellstoffkochung. Die Schwarzlauge wird mittels h. Abbrandgase eingedickt. Dabei werden die Gase gleichzeitig von den festen Stoffen u. von der anwesenden CO<sub>2</sub> gereinigt, so daß ein gutes Heizgas erhalten wird, das aus CO, H<sub>2</sub> u. KW-stoffen besteht. Die eingedickte Lauge wird zunächst bei tieferer Temp. abgebrannt u. der Rückstand bei höherer Temp. geschmolzen. — Zeichnung. (A. P. 2 036 213 vom 7/6. 1933, ausg. 7/4. 1936.) M. F. MÜLLER.

Brown Co., übert. von: George A. Richter, Berlin, N. H., V. St. A., Darstellung mercerisierter Celluloseprodukte. Sulfitzellstoff (I) u. dgl. wird in loser Form mercerisiert u. gewaschen, dann in Papiermaschinen auf Bogen verarbeitet, die sehr porös, weich u. saugfähig sind, sich für Imprägnierung mit Latex, Gummilsg. bei der Bereitung künstlichen Leders u. zur Verarbeitung auf Xanthogenat, Nitrat, Acetat eignen. — Z. B. wird I mit Chlorwasser gebleicht, bei 20° für 10—60 Min. mit 18%ig. NaOH, allenfalls in Ggw. von 4—8% NaOCl-Lsg. o. dgl., behandelt, gewaschen, wenn nötig, nachgebleicht. Der  $\alpha$ -Cellulosegeh. beträgt 97—98%. (A. P. 1 999 059 vom 2/5. 1931, ausg. 23/4. 1935.) DONLE.

## XIX. Brennstoffe. Erdöl. Mineralöle.

H. Hirz, Die Bedeutung der Braunkohle für die Energieversorgung Deutschlands. Braunkohlenvorräte. Förderung, Brikett- u. Schmelzkokerzeugung. Verwendung als Brennstoff für Dampfkesselfeuerungen, industrielle Öfen usw. u. als Rohstoff für die Treibstoffgewinnung. (Braunkohle 35. 485—95. 18/7. 1936. Halle a. S.) SCHUSTER.

C. Hiller, Vergleichsversuche mit verschiedenen Braunkohlen über die Auswirkung von Kornzusammensetzung, Wassergehaltsspannen, Aschengehalt und Schüttgewicht auf die Druckfestigkeit. Die an 8 verschiedenen Kohlen vorgenommenen Unterss. ergaben, daß zwar zwischen Druckfestigkeit, Aschengeh. u. Schüttgewicht gewisse Abhängigkeiten bestehen, daß sich aber allgemeine Regeln über die günstigste Zus. der Brikettkohlen nicht angeben lassen; die verschiedenen Kohlensorten müssen je nach ihrer Eigenart besonders behandelt werden. (Braunkohle 35. 401—05. 423—26. 20/6. 1936. Frielendorf.) SCHUSTER.

R. Li. Rees, Graphische Schnellberechnungen zur Verbrennung von Kohle. III. (II. vgl. C. 1936. II. 564.) Ermittlung von Volumen u. Gewicht der Verbrennungsluft u. des Gesamtgewichts der Verbrennungsgase. (Ind. Chemist chem. Manufacturer 12. 214—16. Mai 1936.) SCHUSTER.

**J. Nicoletis**, *Die Reinigung industrieller Rauchgase in England*. Zusammenfassender Bericht über die Unterss. der IMPERIAL CHEMICAL INDUSTRIES. Prakt. Ergebnisse. (Congr. Chim. ind. Bruxelles 15. I. 498—504. 1935. Paris.) SCHUSTER.

**Edm. Leclerc**, *Die Art der Schwefelverbindungen in Rauchgasen von Herden*. S-Verbb. in den Verbrennungsgasen u. in den staubartigen Schwebekörpern dieser Gase. Verteilung des S zwischen Gas u. Staub. Verh. des Staubes gegen W. (Congr. Chim. ind. Bruxelles 15. II. 858—69. 1935.) SCHUSTER.

**M. Wierz**, *Die Bestimmung der unverbrannten Kohlenstoffmengen aus der Rauchgaszusammensetzung*. Angabe einer Verbrennungsrechnung zur Ermittlung der Kohlenstoffverluste aus der Abgaszus. Einfluß des Brennstoffschwefels u. Berücksichtigung bei der Verbrennungsrechnung. Beispiele. (Gesundheitsing. 59. 381—84. 20/6. 1936.) SCHUSTER.

**R. S. Asbury**, *Einwirkung von Lösungsmitteln auf Kohle*. Pittsburghkohle wurde im Soxhlet mit Anilin bei 225°, mit Tetralin bis 400° u. mit Phenol bis 300° extrahiert. Die Ausbeuten betragen 47, 85 bzw. 67%. Unter vergleichbaren Temp. liefern Anilin u. Phenol höhere Ausbeuten als Tetralin. Die stärkere Lsg.-Wrkg. der polaren Fl. — Anilin u. Phenol — konnte durch Mol.-Gew.-Bestst. der in Ä. unl. Anteile der Extrakte bestätigt werden. (Ind. Engng. Chem. 28. 687—90. 20/6. 1936. Pittsburgh, Pa., Carnegie Inst. Techn., Coal Res. Labor.) SCHUSTER.

**A. Gillet, A. Pirlot und L. Desirotte**, *Untersuchung über die Verteilung der Kohle in einem Lösungsmittel zwischen 200 und 400°*. X. Stabilisierende Wirkung von Fettsäuren. (VIII. vgl. C. 1936. I. 2661.) Wird Kohle bei 330° mit einem Gemisch von 60% Olein u. 40% Anthracenöl in Lsg. gebracht, dann ist im Gegensatz zur Extraktion mit reinem Anthracenöl der gel. Anteil durch ein Gemisch von 50% Toluol u. 50% Essigsäure nicht fällbar. Man erhält eine in der Kälte beständige Lsg. Ein großer Teil der auf diese Weise aufgeteilten Kohle löst sich in Bzl. (Congr. Chim. ind. Bruxelles 15. I. 267—75. 1935.) SCHUSTER.

**F. Perna**, *Fortschritte in der Herstellung kolloider Brennstoffe*. Über neuere Verff. zur Herst. der Kohlesuspensionen in Ölen darstellenden kolloiden Brennstoffe. (Plyn, Voda a zdravotní Technika 16. 125. 1936.) SCHÖNFELD.

**A. B. Manning und R. A. Acton Taylor**, *Fließkohle*. Herst.-Methoden, Stabilität der Suspensionen, Verbrennung, Übersicht der einschlägigen Patente, sonstiges Schrifttum. (J. Inst. Fuel 9. 303—11. Juni 1936.) SCHUSTER.

**David Brownlie**, *Verkokung von Kohle-Ölgemischen*. (Vgl. C. 1936. I. 2661.) Beschreibung u. Mitteilung von Ergebnissen der neueren Verff. zur Verkokung von Gemischen von Brennstoffpulvern u. Ölen aller Art, gewöhnlich im Verhältnis 1:1, unter n. u. erhöhtem Druck. (Ind. Engng. Chem. 28. 629—35. 20/6. 1936. London.) SCHUSTER.

**A. W. Gauger**, *Kohle und ihre mineralischen Bestandteile und ihre Bedeutung für die Verkokung*. I.—III. Art u. Menge der mineral. Kohlebestandteile. Ständig u. selten auftretende Elemente. Verh. der S-Verbb. während der Verkokung. Katalyt. Wrkkg. anorgan. Zusätze auf die Verkokung. Schmelzverh. der Aschen. (Blast Furnace Steel Plant 24. 310—12. 334. 406—09. 508—10. Juni 1936. Pennsylvania State College, Mineral Industries Res.) SCHUSTER.

**P. Techekin, A. Semenoff, J. Galynter und V. Kondakoff**, *Vergasung von Brennstoffen in mit Sauerstoff betriebenen Hochöfen*. Wird die Gebläseluft von Hochöfen mit O<sub>2</sub> angereichert, so erhält man ein Gas, das sich z. B. zur NH<sub>3</sub>-Synthese verwenden läßt, während die Verwendungsmöglichkeiten für das gewöhnliche Hochofengas gering sind. (Congr. Chim. ind. Bruxelles 15. I. 415—18. 1935.) SCHUSTER.

**E. Gevers-Orban, Victor Henri und G. Perlmutter**, *Beitrag zum Studium von Kohlen für leichte Generatoren*. Beziehungen zwischen der Red.-Fähigkeit eines Brennstoffes, bestimmt im Laboratorium, u. dem Verbrennungsverh. im Generator. Ergebnisse an einem Fahrzeuggenerator für Anthrazit. (Congr. Chim. ind. Bruxelles 15. II. 1119—25. 1935. Lüttich [Liège].) SCHUSTER.

**P. A. Chekin, A. I. Semenoff und J. S. Galinker**, *Unterirdische Vergasung von Kohlen*. Übersicht über den gegenwärtigen Stand der Frage. Beschreibung der neueren Verff., Gaszus., Anwendungsmöglichkeiten des in den Kohlengruben unterird. erzeugten Gases. (Min. J. 193. 627—29. 27/6. 1936.) SCHUSTER.

**L. J. Willien**, *Fragen bei der Gaserzeugung*. Wenn Öl in einem Gaserzeuger zu Gas zers. wird, so gelangt es zunächst in den Raum höchster Temp. u. dann in einen geringerer Temp. Der richtige Weg wäre der umgekehrte. Durch Zugabe größerer Ölmenge

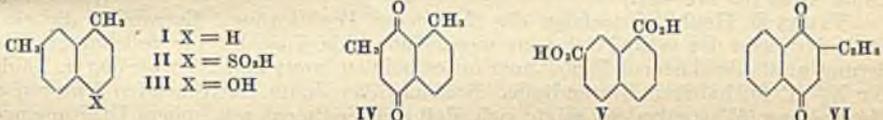
kann man dies nicht erreichen. Im anschließenden Überhitzer wird nur noch wenig nachgespalten, wodurch die Spaltprodd. dann Harz enthalten. Ferner werden Verss. mitgeteilt, in denen die dem Gaserzeuger zugesetzte Luft durch O<sub>2</sub> ersetzt u. das Gas mit Butan zum Anreichern des Gases versetzt wurde. (Amer. Gas J. 144. Nr. 6. 25—26. Juni 1936.)

WALTHER.

**A. R. Powell**, *Zweistufiges Thyloxverfahren zur Entfernung von Schwefelwasserstoff aus Gasen*. Theorie u. Beschreibung des Verf., bei dem nach der üblichen Arbeitsweise die noch im Gas verbliebenen Reste von H<sub>2</sub>S, die sonst durch trockene Reinigung entfernt werden, mit einer besonders akt. Ardenitlsg. ausgewaschen werden. Betriebsdaten für das zweistufige Verf. Beschreibung bestehender Betriebsanlagen. Anwendung des Verf. zur Reinigung von Kohlengas, carburiertem Wassergas, Naturgas u. Raffineriegas. Verwendung des anfallenden S. (Natural Gas 77. 711—15. 720. 27/6. 1936. Pittsburgh, Pa., Koppers Constr. Comp.)

SCHUSTER.

**O. Kruber und W. Schade**, *Zur Kenntnis der Naphthalin homologen des Steinkohlenteers*. In der Schwerölfraction der homologen Naphthaline (Kp. 240—270°) des Steinkohlenteers, in der an wirklichen Ölen außer dem  $\alpha$ -Methylnaphthalin u. dem  $m$ -Methyldiphenyl bisher nur noch das 1,6- u. das 1,2-Dimethylnaphthalin bekannt waren, wurde jetzt in der um 260° herum sd. Teerölfraction als ein weiterer Verflüssiger des Schweröls das 1,7-Dimethylnaphthalin aufgefunden. — Auf der Suche nach weiteren Isomeren im Steinkohlenteer wurde in einer ein wenig tiefer sd. Fraction ein ebenfalls fl. KW-stoff, das  $\beta$ -Äthylnaphthalin, gefunden. Er ist der erste Einzelstoff, der aus der noch ganz unbekannt, den Monomethylnaphthalinen unmittelbar folgenden KW-stoffzwischenfraction ermittelt wurde u. der erste KW-stoff mit längerer Seitenkette, der in diesen schon recht hohen Siedegraden (Kp. 252°) bisher im Kokereiteer überhaupt aufgefunden worden ist. Aromat. KW-stoffe mit längerer Seitenkette sind in größerer Anzahl nur im Urteer bekannt. Das  $\beta$ -Äthylnaphthalin im Schweröl des Kokereiteers weist ebenfalls auf die Entstehung dieses Teeres aus jenem Primärteer der Homologen hin. — Von den 10 möglichen Dimethylnaphthalinen sind nunmehr 6 im Steinkohlenteer nachgewiesen worden: das 1,6-, 2,6-, 2,7-, 2,3-, 1,2- u. 1,7-Dimethylnaphthalin.



**Versuche.** Bei der Darst. von 1,6-Dimethylnaphthalin durch Sulfurierung der neutral gewaschenen u. mit H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> vorgereinigten um 260° sd. Teerölfraction mit  $\frac{3}{5}$  ihres Gewichtes an konz. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (96°) bleiben etwa 40—50% des Ausgangsöls unangegriffen (vgl. WEISZGERBER u. KRUBER, C. 1919. I. 452). Durch erneute Fraktionierung, verbunden mit Auskühlung, wurde hieraus in einer Ausbeute von ca. 35% des ursprünglichen Teeröls das Ausgangsmaterial (Kp. 258—260°) für die weitere Sulfurierung erhalten. Ein brauchbares Ausgangsöl wurde auch durch Abblasen der fl. Sulfonsäuren erhalten, die beim Umkrystallisieren der zuerst noch unreinen 1,6-Dimethylnaphthalin-4-sulfonsäure entfallen; es mußte zuvor ebenfalls durch Auskühlung von den festen Isomeren befreit werden. — Aus diesem Ausgangsmaterial wurde mit konz. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> bei 45° ein Sulfonsäurengemisch, u. daraus durch wiederholtes Umkrystallisieren aus 25%ig. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> die 1,7-Dimethylnaphthalin-4-sulfonsäure (II) erhalten; ist rein kaum hygroskop.; ihr Na-Salz bildet aus verd. wss. Lsg. Spieße, beim Eindampfen auf dem W.-Bade Prismen u. gibt in Ggw. von 70%ig. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> mit überhitztem W.-Dampf das 1,7-Dimethylnaphthalin, C<sub>12</sub>H<sub>12</sub> (I); farbloses Öl; riecht wenig ausgeprägt; Ausbeute 5—6% der ursprünglichen Teerölfraction; Kp.<sub>760</sub> 261—262°; D.<sub>20</sub> 1,0115; n<sub>D</sub><sup>20</sup> = 1,60831; vergilbt etwas beim Stehen am Licht; bleibt in Kältemischung fl.; erstarrt beim Kühlen mit fester CO<sub>2</sub>. — Pikrat, C<sub>12</sub>H<sub>12</sub> + C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>O<sub>7</sub>N<sub>3</sub>; citronengelbe Nadeln, aus A., F. 121°. — Das Na-Salz von II gibt bei der Kaltschmelze 1,7-Dimethyl-4-naphthol, C<sub>12</sub>H<sub>12</sub>O (III); weiße Nadeln, aus Toluol, F. 102°; riecht nur sehr schwach. Gibt beim Kuppeln mit Diazobenzolchlorid einen kirschroten o-Oxyazofarbstoff C<sub>16</sub>H<sub>16</sub>ON<sub>2</sub>, unl. in k. verd. Alkalilauge; bronzeglänzende Blättchen, aus A., dunkelrote Nadeln, aus Essigester, F. 137°. — Die Oxydation des KW-stoffs bei 60° mit CrO<sub>3</sub> in 50%ig. Essigsäure gibt 1,7-Dimethyl- $\alpha$ -naphthochinon-5,8, C<sub>12</sub>H<sub>10</sub>O<sub>2</sub> (IV); goldgelbe Prismen, aus Bzn., F. 135—136°. Gibt bei Aufspaltung mit KMnO<sub>4</sub> 3-Methyl-1,2-phthal-

säure, F. 157°. — Bei der Oxydation von I mit Ferricyanokalium entsteht die *Naphthalin-dicarbonsäure-1,7* (V); die Ausbeute ließ sich durch Voroxydation des KW-Stoffs mit verd. HNO<sub>3</sub> zur Monocarbonsäure verbessern; gelbe Kryställchen u. Mk., aus A. u. Eg., F. 308° (Schwarzfärbung nach vorherigem Sintern). — *Dimethylester*, Bldg. mit Dimethylsulfat, weiße Prismen, aus A., F. 89°. — *Synthese des 1,7-Naphthalindicarbonsäuredimethylesters* (W. Morneweg), ausgehend von der Badischen *2,8-Naphthylaminsulfosäure* über das *2,8-Naphthalindinitril*, C<sub>12</sub>H<sub>8</sub>N<sub>2</sub>, gelbliche Nadeln, aus A. u. Eg., F. 152—154° u. Verseifung mit 40%ig. KOH + A. — Das von VESELY u. MEDVEDEVA. (C. 1931. II. 3473) beschriebene feste *2,8-Dimethylnaphthalin* ist aus dem Schrifttum zu streichen. — Das *β-Äthyl-naphthalin* wurde zunächst mittels seines tiefschm. u. in A. sl. Pikrates aus durch wiederholtes Fraktionieren eng um 250° herum sd. erhaltenen Nachläufen von *α-Methylnaphthalin* gewonnen. Später konnte es auch aus der durch sorgfältige Fraktionierung bei vermindertem Druck mit längerer Kolonne angereicherten zwischen 250 u. 254° sd. Fraktion mit Hilfe einer einheitlich kristallisierenden Sulfosäure rein erhalten werden. Es wurde dann ausgehend von *Tetrahydro-naphthalin* u. Äthylbromid nach BARBOT (C. 1931. I. 939) synthet. dargestellt. — *β-Äthyl-naphthalin-pikrat*; orangegelbe Nadeln, F. 72°. — *β-Äthyl-naphthalin*, Kp.<sub>760</sub> 252°. — Die feste Sulfosäure, über welche die Reinigung erfolgte, dürfte als *8-Sulfosäure* zu bezeichnen sein; sie wurde durch Sulfurierung bei 40—50° mit 96%ig. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> erhalten. Das aus ihr erhaltene *Sulfamid*, C<sub>12</sub>H<sub>13</sub>O<sub>2</sub>NS, bildet weiße Nadeln, aus A., F. 163°. — *β-Äthyl-naphthalin* gibt in Eg. bei 60° mit CrO<sub>3</sub> in 50%ig. Essigsäure das *2-Äthyl-naphthochinon*, C<sub>12</sub>H<sub>10</sub>O<sub>2</sub> (VI); gelbe Prismen, aus A., F. 88°. — Gibt bei der Aufspaltung mit Permanganat *Phthalsäure*. (Ber. dtsh. chem. Ges. 69. 1722—29. 8/7. 1936. Duisburg-Meiderich, Ges. f. Teerverwertung.) BUSCH.

**Dora Wolansky**, *Beiträge zur Frage der Erdölmuttersubstanz und ihrer Umwandlung nach Untersuchungen russischer Geologen*. Kurze Übersicht über Arbeiten russ. Geologen, z. B. ARCHANGELSKI, OMELJANSKI, KALITZKI, ORLOV u. a., die die Erdölbldg., abgesehen von den verschiedenen Theorien über die Ausgangssubstanz, größtenteils auf biochem. Vorgänge zurückführen. Danach ist die Erdölmuttersubstanz marines abgelagertes u. umgewandeltes Plankton u. Nekton. (Schr. Gebiet Brennstoff-Geol. 1935. Heft 10. 175—81.) WALTHER.

**Franz E. Hecht**, *Grundzüge der chemischen Fossilisation*. Es werden die chem. Veränderungen der organ. Substanz Meer-Tiere vom Tode bis zur vollendeten Fossilierung u. abgeschlossener Einbettung untersucht, u. zwar Zers., Verwesung u. Fäulnis der N<sub>2</sub>- u. fetthaltigen Bestandteile. Bei sich über Jahre erstreckenden Unters. des Meeres- bzw. Wattenbodens zeigte sich, daß sich Sedimente mit hohem Urbitumengeh. mehr aus ständig erzeugtem Kot, z. B. von Benthos usw., bildet, als aus den unzuverlässigen, sedimentfreien organ. Stoffen, weil diese weitgehend in nicht fossilfähiger Form aufgearbeitet werden. (Schr. Gebiet Brennstoff-Geol. 1935. Heft 10. 95 bis 120.) WALTHER.

**Hans Steinbrecher**, *Das Fehlen höherer Temperaturen bei der Entstehung des Erdöls unserer Erdöllagerstätten*. Chem. Feststellungen u. Erwägungen, z. B. das Fehlen von CO in Erdgasen, Äthylen-KW-Stoffen in Roherdölen, ferner die Natur der organ. S-, N<sub>2</sub>- u. O<sub>2</sub>-haltigen Verbb., gestützt auf geolog. Befunde, ergeben, daß Erdöl ohne Einw. höherer Temp. entstanden ist. (Schr. Gebiet Brennstoff-Geol. 1935. Heft 10. 170—74.) WALTHER.

**Z. v. Bielski**, *Das Erdöl in Polen*. Kurzer Überblick über die Entw. der Petroleumindustrie. (Petroleum 32. Nr. 23. 1—6. 3/6. 1936.) WALTHER.

**B. H. Sage, E. R. Kennedy und W. N. Lacey**, *Phasengleichgewichte in Kohlenwasserstoffsystemen*. XIII. *Joule-Thomson-Koeffizient von Propan*. (XII. vgl. C. 1936. II. 726.) Zur Messung des JOULE-THOMSON-Effektes wird eine neue Methode entwickelt, bei der das Gas unter Aufrechterhaltung eines bekannten Druckfalles durch einen porösen Körper (fingerhutförmiges Alundumrohr) strömt u. wobei die auftretende Temp.-Differenz gemessen wird. Die mit dieser Methode an reinem Propan zwischen 21 u. 100° u. bis zu 39 at erhaltenen Werte sind graph. u. tabellar. wiedergegeben. (Ind. Engng. Chem. 28. 601—04. Mai 1936. Pasadena, Cal., California Inst. of Technology.) JÜ. SCHMIDT.

**Harrison L. Hays**, *Thermodynamische Reaktionen beim Spalten von Propangasen*. Es werden die Bildungswärme, die Entropie usw. für Propan, Propylen, Äthylen u. Methan angegeben u. daraus die Rk.-Wärmen für die beim Spalten möglichen Rkk. berechnet. (Oil Gas J. 34. Nr. 49. 39—42. 23/4. 1936.) WALTHER.

**C. Căndea und A. Marschall**, *Hydrierung von rumänischem Erdöl von Moreni*. Druckhydrierung der Leuchtölfraction von Morenirohöl mit  $\text{MoS}_3 + \text{MoO} + \text{Al}_2\text{O}_3$ -Katalysator im Autoklaven ergab mit steigendem Druck u. steigender Temp. steigende Bzn.-Ausbeuten. (Congr. Chim. ind. Bruxelles 15. I. 542—60. 1935.) WALTHER.

**P. Ch. Petroff**, *Über die thermische Zersetzung von Ölen aus Ichthyolschiefer*. Die schweren Öle aus der Dest. von Ichthyolschiefer u. das in den Schiefem enthaltene Bitumen zers. sich beim Spalten in gleicher Weise. Die Spaltbenzine sind den durch Dest. erhaltenen Bznn. sehr ähnlich, auch in dem S-Geh. u. dessen Verteilung auf die einzelnen Fraktionen. Daraus folgt, daß die S-Verbb. vor allem Thiophene sind. (Congr. Chim. ind. Bruxelles 15. II. 771—82. 1935.) WALTHER.

**M. R. Mandelbaum und Paul F. Swanson**, *Bleicherdebehandlung von Motor-treibstoffen*. In den Vereinigten Staaten Amerikas u. anderen Ländern werden täglich 186500 bbls (rund 2660 t) Spaltbenzin mit Bleicherde behandelt, u. zwar nach dem GRAY-Verf. in der Dampfphase. Im Durchschnitt wird in den GRAY-Türmen bei Drucken von 40—60 pds/q" (rund 2,8—4,2 at) gearbeitet u. mindestens 2000 bbls u. rund 300 t Spaltbenzin je t Bleicherde verarbeitet. Die Farbe u. der Harzgeh., sowie die Oxydationsbeständigkeit werden stark verbessert u. die Octanzahl wird nur ganz unwesentlich von 68,1 auf 68,0 herabgesetzt. Es werden ausführliche Zahlenangaben gemacht für die Hochdruckbehandlung bei hohem Durchsatz u. bei geringem Durchsatz. Auch Polymerbenzine werden nach dem GRAY-Verf. behandelt. (Refiner natur. Gasoline Manufacturer 15. 219—24. 235. Juni 1936.) WALTHER.

**M. R. Mandelbaum und Paul F. Swanson**, *Bleicherdebehandlung von Motor-treibstoffen*. Inhaltlich ident. mit vorstehendem Referat. (Oil Gas J. 34. Nr. 52. 226 bis 232. 14/5. 1936.) WALTHER.

**P. Moudain-Monval und R. Wellard**, *Die Verbrennung von Gemischen von Kohlenwasserstoffen und Luft und das Klopfen der Motore*. Inhaltlich ident. mit der C. 1936. I. 2260 referierten Arbeit. (Bull. Soc. ind. Mulhouse 102. 291—97. Mai 1936.) WALTH.

**J. K. Thompson und R. V. Wheeler**, *Beitrag zur Untersuchung des Klopfens*. Inhaltlich ident. mit der C. 1936. I. 1762 referierten Arbeit. (Fuel Sci. Pract. 15. 193—204. Juli 1936.) WALTHER.

**Walter Gießmann**, *Die Klopfestigkeit der Leichtkraftstoffe*. Beschreibung der Best. der Klopfestigkeit, Vergleich der verschiedenen Verf. (RICARDO E. 35-, DELCO MOTOR S. 30-, ARMSTRONG-C.F.R.-RESEARCH- u. das verschärfte C.F.R.-MOTOR-Verf.). Vergleich zwischen H.U.C.-Wert u. C.F.R.-Octanzahl. Diagramme zeigen die Klopfestigkeit von Kraftstoffen u. deren Gemischen. Neu bestimmt wurde der Einfluß der Verdichtungserhöhung auf Leistung u. Kraftstoffverbrauch, der von WA. OSTWALD u. von PYE bis zum Verdichtungsverhältnis 6 bzw. 7 ermittelt worden war, bis zum Verdichtungsverhältnis 12 hinauf, wobei sich zeigte, daß die erzielbaren Vorteile ziemlich schnell abnehmen. Hohe Verdichtungen erfordern infolge der hohen Drucksteigerung schwereres Triebwerk. — Weitere Verss. mit dem C.F.R.-Motor zeigten, daß für die Startbedingungen hohe Klopfestigkeit erforderlich ist, daß aber ein Flugmotor, der in Bodennähe einen Kraftstoff von 80 Octanzahl benötigt, in 1000 m Höhe nur noch einen Kraftstoff von 72 u. in 2000 m Höhe nur noch einen von 64 Octanzahl braucht. (Z. Ver. dtsh. Ing. 80. 833—39. 4/7. 1936.) WALTHER.

**K. R. Dietrich und W. Lohrengel**, *Notwendige Änderungen der Kraftstoff-zusammensetzung infolge vermehrter Methanolbeimischung*. In Diagrammen wird der W.-Wert von alkoholhaltigen Treibstoffmischungen dargestellt, da die W.-Empfindlichkeit des Treibstoffspiritus durch die neue Zus. von 8 Teilen absol. A. auf 2 Teile Methanol statt wie bisher 8 1/2 Teile absol. A. auf 1 1/2 Teile Methanol gestiegen ist, denn Methanol ist bekanntlich nicht mischbar mit Bzn., dafür aber mischbar mit Äthylalkohol oder Bzl., die als Lösungsvermittler wirken. Der Gesamtgeh. an Treibstoffspiritus mußte daher in den Treibstoffmischungen von 10 auf 11% heraufgesetzt werden. Es wird die Zus. verschiedener kältebeständiger Zweier- u. Dreiergemische mit gutem W.-Wert angegeben, um Fehlmischungen auszuschließen. (Oel Kohle Erdoel Teer 12. 455—57. 1/6. 1936.) WALTHER.

**S. F. Birch und R. Stanfield**, *Einfluß von Schwefelverbindungen auf die Bleiempfindlichkeit*. Einem Gemisch von 65% Trimethylpentan (Isooctan) u. 35% n-Heptan wurden verschiedene S-Verbb. u. steigende Mengen Tetraäthylblei zugesetzt u. jeweils die Octanzahl bestimmt. Thiophene setzen die durch den Pb-Zusatz erhöhte Octanzahl wenig herab, stärker Sulfide, Mercaptane, Disulfide, Trisulfide u. Thioglykol-S (in der angegebenen Reihenfolge zunehmend). Gut entschwefeltes Venezuelabenzin

verhielt sich fast genau so wie das künstliche genannte Gemisch. Spaltbenzin u. künstliche Gemische mit Zusatz von Olefinen u. Diolefinen zeigten auch ohne S-Zusatz geringere Pb-Empfindlichkeit als das künstliche Gemisch u. das Venezuelabenzin. (Ind. Engng. Chem. **28**. 668—72. Juni 1936.) WALTHER.

**Hans Stäger**, *Über die Regeneration von Mineralölen*. Inhaltlich ident. mit der in C. 1936. I. 2012 referierten Arbeit. (Petroleum **32**. Nr. 15. Motorenbetrieb u. Maschinenschmier. **9**. Nr. 4. 2—6; Petroleum **32**. Nr. 19. Motorenbetrieb u. Maschinenschmier. **9**. Nr. 5. 2—6. 6/5. 1936.) WALTHER.

—, *Untersuchungen an Autoschmierölen*. Krit. Wiedergabe eines Berichtes des „Pennsylvania State College“ über Verss. mit verschiedenen pennsylvan. Ölen in Automotoren. Die Öle zeigten zu geringe Unterschiede in ihren Eigg. u. die Versuchsdauer (8 Stdn.) war zu kurz, als daß aus den Verss. weitgehende Schlüsse gezogen werden könnten. (Rev. pétrolifère **1935**. 1053—54. 17/8.) WALTHER.

**L. T. Andrew**, *Analyse der Orientierung von Molekülen von Schmierölen mit Elektronenbeugung*. Es wird die Orientierung der Moleküle von Schmierölen untersucht, sowie der Einfluß von Oxydation u. Korrosion. Die Resultate sind in verständlicher Übereinstimmung mit den Erfahrungen der Praxis. (Trans. Faraday Soc. **32**. 607—16. April 1936.) BOERSCH.

**J. E. Southcombe**, *Verhalten von dünnen Ölschichten bei hohen Temperaturen*. In der Reibungsmaschine von WELLS wurden verschiedene Öle beim Abkühlen u. Erwärmen untersucht. Der Reibungskoeff. nimmt beim Erwärmen bei asphaltbas. u. Fettsäure enthaltenden Ölen zunächst ab u. dann zu, um dann beim Abkühlen etwa auf den ursprünglichen Wert zurückzugehen, während er beim Erwärmen bei russ. Ölen fast linear zunimmt u. bei pennsylvan. Ölen einen Höchstwert überschreitet. Oxydierte Öle zeigen geringeren Schmierwert, doch muß diese Frage noch weiter untersucht werden. (Petrol. Times **34**. 705—07. 28/12. 1935.) WALTHER.

**Ed. Thomas**, *Beziehung zwischen den klassischen Analysendaten und der Güte von Mineralschmierölen*. Die Öle mit geringsten Viscosität-D.-Konstanten sind am alterungsbeständigsten u. bewähren sich in der Praxis am besten. Die Behandlung mit selektiven Lösungsm. setzt diese Konstante stark herab. (Congr. Chim. ind. Bruxelles **15**. II. 1228. 1935.) WALTHER.

**van der Werth**, *Überblick über die 1935 bekanntgewordenen Patente auf dem Bitumengebiet*. (Asphalt u. Teer. Straßenbautechn. **36**. 383—84. 13/5. 1936. Berlin.) CONSOLATI.

**Marcello Casanova**, *Plötzliche Abkühlung von reinem Bitumen*. Verss. des Vf. haben ergeben, daß eine plötzliche Abkühlung von Bitumen keine wesentliche Änderung der Eigg. desselben hervorruft. (Asfalti, Bitumi, Catrami **8**. 105. April 1936.) CONS.

**A. W. Rick**, *Teer oder Bitumen als Schutz- und Dämmstoff?* Die Vor- u. Nachteile der beiden Stoffe für die verschiedenen Anwendungsmöglichkeiten werden einander gegenübergestellt. (Teer u. Bitumen **34**. 203—05. 20/6. 1936.) CONSOLATI.

**C. H. Haswell**, *Die Verwendung von Bitumen zur Verfestigung von Pulvern, mit besonderer Berücksichtigung von Böden*. Vorläufiger Bericht über die Vorzüge der Anwendung von Bitumen zur Befestigung sandiger Böden. (Paint Technol. **1**. 142—44. April 1936.) GRIMME.

**L. F. Rader**, *Untersuchungen über die Eigenschaften von Asphaltmischungen bei niedrigen Temperaturen*. Die Elastizität, der Brechpunkt u. andere physikal. Eigg. von Asphaltmischungen hängen außer vom Asphaltgeh., der D. der Mischung u. der Temp. beim Auftragen zum größten Teil auch vom Ursprung des Bitumens ab. Geblasene Asphalte geben im allgemeinen bessere Eigg. als im Vakuum oder mit Dampf destillierte. (Proc. Amer. Soc. Test. Mater. **35**. Part II. 559—80. 1935. Brooklyn.) CONS.

**F. J. Nellensteyn** und **N. M. Roodenburg**, *Die Oberflächenspannung von Steinkohlenteerpech*. Die von den Vf. veröffentlichten Theorien für Asphaltbitumen wurden von D. W. J. KREULEN auf Steinkohlenteerpeche angewandt, wobei eine gute Übereinstimmung festgestellt wurde. Es bestehen Analogien sowohl bei der Ausflockung u. Peptisation der Micellen von Asphaltbitumina als auch bei der Extraktion von Kohle durch verschiedene Lösungsm. In beiden Fällen spielt die Oberflächenspannung eine hervorragende Rolle. (Congr. Chim. ind. Bruxelles **15**. II. 1054—57. 1935.) CONS.

**Riehm**, *Das Schäumen des Teeres beim Erhitzen*. W. ist meist nur in geringem Maße schuld am Schäumen des Teers. Viel öfter rührt dies von den aus dem Gas während der Gasbildg. aus Kohle absorbierten Stoffen, wie  $\text{NH}_4\text{Cl}$ ,  $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ ,  $\text{NH}_3$  u.  $(\text{NH}_4)_2\text{S}$ , her. (Teer u. Bitumen **34**. 145—46. 1/5. 1936. Grifte.) CONSOLATI.

**Geo. E. Martin**, *Behandlung von chemisch stabilisierten Unterlagen mit Teer*. Die Eigg. von Straßenteeren, die zum Abdecken von chem. vorbehandelten Straßunterlagen am besten geeignet sind, werden beschrieben. (Publ. Works 67. Nr. 5. 9—10. Mai 1936.) CONSOLATI.

**C. H. Olmstead**, *Teerüberzüge und befestigte Unterlagen gestatten vorteilhaften Straßenbau*. (Publ. Works 67. Nr. 4. 42—45. April 1936.) CONSOLATI.

**R. Wilhelm**, *Zielsicherer Aufbau von schnell verdichtenden bituminösen Decken*. Richtlinien. (Teer u. Bitumen 34. 165—68. 20/5. 1936.) CONSOLATI.

**W. Zacher**, *Fugenschluß mit Bitumenemulsionen bei Großpflaster*. Mitteilungen über ein neues Verf., wobei Kaltasphalt an Stelle von h. Bitumenkitt zum Schließen der Steinpflasterfugen verwendet wird. (Bitumen 6. 55—59. März 1936. Köln.) CONS.

**C. James Davis**, New York, V. St. A., übert. von: **Albert R. Nevitt**, Quebec, Canada, *Umwandlung von Kohlenwasserstoffölen*. Ein Gemisch von KW-stoffdämpfen u. W.-Dampf wird, auf Spalttemp. erhitzt, durch eine Katalysatorzone geleitet u. bei erhöhtem Druck über oxydierbare, auf Schmelztemp. erhitzte Metalle geführt. Dadurch werden O u. S aus den Dämpfen entfernt u. Metalläthylverb. gebildet. Die Dämpfe können noch durch eine 2. Katalysatorzone geleitet werden. (Can. P. 348 230 vom 29/10. 1932, ausg. 12/2. 1935.) KINDERMANN.

**Universal Oil Products Co.**, übert. von: **Lyman C. Huff**, Chicago, Ill., V. St. A., *Spalten von Kohlenwasserstoffölen und Herstellung von Äthylen*. Die schweren Öle werden gespalten, aus den Dämpfen werden der Rückstand u. durch Dephlegmieren schwerere, ungenügend gespaltene Fraktionen abgetrennt, die zur Spaltung zurückkehren. Die Dämpfe der leichten Prodd. werden auf Temp. der Äthyleneerzeugung unter Zusatz von W.-Dampf, gegebenenfalls unter geringerem Druck, erhitzt, u. aus den Dämpfen werden fl. Anteile kondensiert u. von den Äthylen enthaltenden Gasen getrennt. (Can. P. 351 230 vom 16/4. 1934, ausg. 25/6. 1935.) KINDERMANN.

**I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges.**, Deutschland, *Spalten von gas- oder dampfförmigen Kohlenwasserstoffen in period. aufheizbaren Kammern mit wärmespeicherndem, gegebenenfalls katalyt. wirkendem Einbau*. Man erzeugt in dem Wärmespeicher während der Rk.-Periode oder unmittelbar vor der Aufheizperiode durch therm. Zers. besonders zugesetzter Stoffe, z. B. billiger Ölrückstände, die Asphalt, Pech, oder freien C enthalten können, leicht C absplattend Gase, C u. benutzt diesen durch Verbrennung zur Beheizung des Wärmespeichers. Das Verf. ist für die therm. Umwandlung von KW-stoffen, z. B. für die Umwandlung von Ölen bzw. deren Dest.-Rückständen in Ölgas oder H<sub>2</sub>-reiche, leuchtgasartige Stoffe, für die therm. Umwandlung von Methan u. seinen Homologen oder solche enthaltenden Gasen in Olefine u. fl., insbesondere aromat. KW-stoffe oder für die therm. Umwandlung von Olefinen oder C<sub>2</sub>H<sub>2</sub> in fl., insbesondere aromat. KW-stoffe in hervorragendem Maße geeignet. (F. P. 789 932 vom 11/5. 1935, ausg. 8/11. 1935. D. Prior. 18/5. 1934.) PROBST.

**John D. Fields**, Los Angeles, Cal., V. St. A., *Raffination von Schmierölfraktionen*. Diese werden mit Bzn. verd. u. dann in wasserfreiem Zustande bei Zimmertemp. mit feinverteiltem Alkalimetall behandelt, wobei jedoch ein stärkerer Angriff des Alkalimetalls auf die KW-stoffe vermieden werden soll. (A. P. 2 027 770 vom 20/10. 1931, ausg. 14/1. 1936.) JÜ. SCHMIDT.

**Sinclair Refining Co.**, New York, N. Y., übert. von: **Wilson Hull Beardsley**, Houston, Tex., V. St. A., *Raffination von Schmierölen aus Südtexas-Ölen*. Diese werden mit Alkali neutralisiert bis zu einer SZ. unter 0,2, u. darauf mit H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> u. 1,5—3<sup>o</sup>/o W. raffiniert. (A. P. 2 029 605 vom 9/3. 1932, ausg. 4/2. 1936.) JÜ. SCHMIDT.

**Mid-Continent Petroleum Corp.**, übert. von: **Harry T. Bennett, Harris H. Hopkins und Jerry R. Marshall**, Tulsa, Okla., V. St. A., *Raffination von Vaseline*. Man erhitzt Vaseline mit Urannitrat u. AlCl<sub>3</sub> auf 400—450<sup>o</sup> F unter Rühren u. trennt den gebildeten Schlamm ab. (A. P. 2 026 492 vom 10/10. 1932, ausg. 31/12. 1935.) DERSIN.

**Alphons Wyss**, Biel, Schweiz, *Herstellung von hochviscosen Klebe- oder Vergußmassen zur Behandlung von Straßendecken*. Teere werden mit feingemahlenem Abfall- oder Altgummi, gegebenenfalls unter Zusatz von etwas Asphalt o. dgl., vermischt u. bei erhöhter Temp. bis zur mindestens teilweisen Lsg. des Zusatzes durchgerührt. (Schwz. P. 180 967 vom 28/12. 1934, ausg. 17/2. 1936.) HOFFMANN.

**Sam E. Finley**, Atlanta, Ga., V. St. A., *Kalt verlegbare Straßenbaumasse*, bestehend aus Steinmaterial, welches nacheinander mit fl. Bitumen, einem festen bitumi-

nösen Zement u. einem leichtflüchtigen Fluxmittel überzogen ist. (Can. P. 352 100 vom 16/1. 1935, ausg. 6/8. 1935. A. Prior. 24/8. 1934.) HOFFMANN.

Oskar Martin, Untersuchungen über die Bindefähigkeit bituminöser Stoffe und deren Messung. Berlin: Allg. Industrie-Verl. 1936. (37 S.) gr. 8° = Mitteilungen d. Straßenaufbauforschungsstelle Ostpreußen an d. Techn. Hochschule Danzig. H. 7. nn M. 3.—

## XXI. Leder. Gerbstoffe.

A. K. Vlček, *Studien über enzymatische Gerbbeizen*. IV. (III. vgl. C. 1936. I. 3623). Übersicht der Anschauungen über die aktivierende Wrkg. der Salze in enzymat. Gerbbeizen. Für die Best. der Gerbwrg. der wss. Extrakte wurde die Methode von SCHNEIDER u. VLČEK (C. 1927. II. 1654) verwendet; bei der Methode dient Casein als Substrat u. die enzymat. Zers. des Substrats wird durch Formoltitration u. N-Best. im Filtrat ermittelt. Es wurde bestätigt, daß die Ergebnisse annähernd der Menge der trypt. Proteinase proportional sind. Es wurde festgestellt, daß die Salze die proteolyt. Zers. des Caseins durch techn. Trypsin nicht beeinflussen. Das Casein ist in Lsg. gegen die Salze stabil, was der Behauptung von GOELLER (C. 1933. II. 3227) widerspricht. Mäßige Neutralsalzkonz. ( $\text{NH}_4$ - u. Alkalisalze) beeinflussen nicht u. aktivieren nicht techn. trypt. Proteinase der enzymat. Beizen. Es konnte bestätigt werden, daß sich die aktivierende Wrkg. der Salze in enzymat. Gerbbeizen auf die in den wss. Extrakt übergehenden Anteile beschränkt u. auch dies nur in Ggw. von Holzmehl. Bestimmt wurde die aktivierende Wrkg. von  $\text{NH}_4$ -, Na- u. K-Salzen in Konz. bis 0,2-n. Die Wrkg. von NaCl u. KCl steigt bis 0,1-n. Konz., um dann abzunehmen. Die aktivierende Wrkg. der Salze beruht auf einer Sprengung der adsorptiven Bindung der trypt. Proteinase an Holzmehl oder Änderung des Adsorptionsgleichgewichtes. Die Wrkg. der Salze bei der Störung der Trypsinadsorption an Holzmehl entspricht (bei gleicher Konz.) der HOFMEISTERSchen Anionen- u. Kationenreihe. Die Wrkg. nimmt zu in der Reihe  $\text{SO}_4^{2-} < \text{Cl}^- < \text{Br}^- < \text{NO}_3^- < \text{J}^- < \text{SCN}^-$ , sowie  $\text{K}^+ < \text{Na}^+ < \text{NH}_4^+ < \text{Li}^+$ . Beim Beizvorgang wird die enzymat. Kapazität der Beizen voll ausgenützt, weil dabei das Trypsin von der Holzmehlbindung auf die Hautsubstanz übergeht. (Sbornik Masaryk. Akad. Práce 10. 268—313. 1936.) SCHÖNFELD.

V. Kubelka und V. Němec, *Das Altern von pankreatischen Beizen*. (Vorl. Mitt.) Es wurde der Einfluß der langen Lagerung auf enzymat. Beizen untersucht, welche neben dem Enzymat 60—80%  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$  u. 12—20% Holzmehl enthalten. Es wurde festgestellt, daß alle Beizen einer Alterung unterliegen, welche sich in der Herabsetzung der enzymat. Wrkg. gegenüber Casein (Methode von KUBELKA-WAGNER: Der Gerber 1926. 73) äußert. Die Alterung ist in etwa 1 Jahre vollendet. (Techniká Hlídky Koželužská 12. 35—37. 15/5. 1936.) SCHÖNFELD.

A. W. Lykow und N. S. Ssolowjew, *Statik und Temperatur des Anfeuchteprozesses von Chrom-Kalbleder durch feuchte Luft*. Im Hinblick auf die Notwendigkeit, gegerbte u. getrocknete Häute für die weitere Verarbeitung wieder neu anzufeuchten, untersuchen Vff. die W.-Aufnahme durch trockenes Chromleder an feuchter Luft. Es wurden die Gleichgewichte feuchte Luft - Leder bei verschiedenen relativen Luftfeuchtigkeiten bestimmt, u. zwar wurden  $3 \times 9$  cm große Lederproben aus derselben Hauptpartie ausgeschnitten, bei 115° getrocknet u. in einen mit  $\text{H}_2\text{SO}_4$  von bestimmter Konz. beschickten Exsiccator, der sich in einem Luftthermostaten befand, gebracht. Nach Einstellen des Gleichgewichtes wurde die „adsorbierte“ W.-Menge bestimmt. Gleichzeitig wurden auch Lederproben, die 150% W. aufgenommen hatten, unter entsprechenden Bedingungen im Exsiccator gehalten u. dann auf W.-Geh. untersucht. Die Kurven aufgenommene W.-Mengen/relative Luftfeuchtigkeit werden diskutiert. Von etwa 70—80% relativer Feuchtigkeit an nehmen die sorbierten W.-Mengen sehr rasch zu. Nach den Messungen der Vff. fallen die Gleichgewichtskurven für W.-Aufnahme u. W.-Abgabe nicht zusammen, es wird vielmehr eine Hysterese festgestellt. Der Unterschied im W.-Geh. ist zwischen 20 u. 60% relativer Feuchtigkeit am größten, beträgt dort allerdings nur etwa 4%. Es wird versucht, die Messungen mit BRADLEY'S Gleichung (C. 1927. II. 2163) in Einklang zu bringen; die Übereinstimmung beschränkt sich auf Messungen unterhalb 70% relat. Feuchtigkeit. — Es wird eine Erwärmung des Leders bei W.-Aufnahme aus Luft festgestellt, keine wesentliche Erwärmung dagegen bei Einlegen in W. (vgl. C. 1935. II. 3621). Leder- u. Schuhwarenind. d. S. S. S. R. [russ.: Koshevenno-obuw'naja Promyschlennost S. S. S. R.] 15. Beil. zu Nr. 1. 15—18. 1936.) SCHACHOWSKOY.

**N. W. Tschernow**, *Zur Ausarbeitung einer Lehre über die Eigenschaften des Leders*. Die Unters. der mkr. Struktur des Leders für die Beurteilung seiner Qualität ist unerlässlich; dabei müssen die einzelnen Elemente, wie „Verflechtungswinkel“ der Faser, D. der Verflechtung, Verfransung usw. berücksichtigt werden. Es wird gefordert, jeden einzelnen Arbeitsgang durch mkr. Unters. zu verfolgen, um auf diese Weise einen deutlicheren Zusammenhang zwischen der Fibrillenstruktur u. den mechan. Eig. zu finden. Die Eig. des Leders sind nicht allein durch die mkr. Struktur bestimmt, sondern auch die Eig. der Einzelfasern sind maßgebend. Diese aber werden durch „chem.“ Faktoren u. durch die Wechselwrkg. mit den Gerbstoffen maßgebend beeinflusst. (Leder- u. Schuhwarenind. d. S. S. S. R. [russ.: Koshewenno-obuwnaja Promyschlennost S. S. S. R.] 15. Beil. zu Nr. 1. 1—5. 1936.) SCHACHOWSKOY.

**P. White und F. G. Caughley**, *Die Farbe von Sohlleder. Allgemeine Betrachtungen über die Lederfarbe*. Die Farbe eines Sohlleders ist in weitgehendem Maße ein Oberflächeneffekt. Durch Walzen oder Satinieren z. B. erhält das Leder eine neue Oberfläche mit ganz verschiedenen Lichtabsorptions- u. Reflexionseigg., wodurch die Lederfarbe sehr stark verändert wird. Während der Ledertrocknung wandern die auswaschbaren Stoffe an die Lederoberfläche. Bei schneller Trocknung ist diese Wanderung bedeutend größer als bei langsamer Trocknung. Durch die Lederfettung werden die Lederfasern mit einer dünnen Fettschicht überzogen, wodurch die Capillarwrkg. für wss. Lsgg. aufgehoben wird. Die Wrkg. der Lederfettung besteht also darin, daß die auswaschbaren Stoffe ins Lederinnere hineinziehen u. nicht während der Trocknung aus dem Lederinnern in die Trocknungszone zum Narben wandern. Gleichzeitig wandert die Trocknungszone gegen das Lederinnere u. die Wanderung der auswaschbaren Stoffe geht nur bis zu dieser Trocknungszone. Je schneller nun diese Zone vom Narben weg ins Innere verlegt wird, um so weniger können die auswaschbaren Stoffe nach dem Narben hinziehen. Dadurch wird verhindert, daß sich auf dem Narben eine geschlossene Deckschicht von festem Gerbextrakt bilden kann. Die erforderlichen Eig. für ein gutes Öl zum Abölen sind eine leichte Verteilung in wss. Lsgg. u. eine gute Fettfilmbldg. auf den einzelnen Lederfasern. Die reinen sulfonierten Öle ergeben infolge ihrer hohen Viscosität nicht die besten Resultate. Bei Fettmischungen ist außerdem die Farbe des mit solchen Mischungen behandelten trockenen Leders abhängig von den emulgierenden Eig. des angewandten sulfonierten Öles, der Viscosität der Ölmischung, der Temp. der Mischung beim Auftragen u. der Temp. des Leders, sowie von dem W.-Geh. u. dem pH-Wert des Leders. Außerdem ist die Wrkg. der angewandten Menge Fett bzw. Fettmischung von der Art der Anwendung, von dem W.-Geh. des Leders, von der Trocknungsgeschwindigkeit u. von dem Geh. an auswaschbaren Stoffen im Leder sehr stark abhängig. Das Narbenbrechen wird dadurch hervorgerufen, daß die Lederfasern des Narbens durch den ausgeschiedenen festen Extrakt zusammengeklebt werden. Durch Fettumbüllung der einzelnen Fasern wird dies Verkleben verhindert. Dadurch wird das Leder geschmeidiger u. die Narbenbrüchigkeit wird aufgehoben. Das Nachdunkeln der Leder durch Oxydation der Gerbstoffe während der Ledertrocknung scheint im Verhältnis zu den obigen Wrkgg. nur von untergeordneter Bedeutung zu sein. (J. int. Soc. Leather Trades Chemists 20. 307—26. New Zealand J. Sci. Technol. 18. 1—18. 1936.) MECKE

**G. Rezabek**, *Einfluß des Säuregrades der Farben auf die Schwellung der Blöße und die Eigenschaften des fertigen Leders*. Inhaltlich ident. mit der C. 1936. II. 570 referierten Arbeit. (Cuir techn. 25. (29). 148—52. 163—65. 1/6. 1936. Lüttich [Liège], Gerberschule.) MECKE

**Hans Herfeld**, *Lederfärberei, Lederdeckfarbenzurichtung und Lacklederherstellung*. III. IV. (II. vgl. C. 1936. I. 3956.) Angaben über die in Celluloseesterdeckfarben verwendeten Celluloseester, Weichmachungsmittel, Lösungs- u. Verdünnungsmittel u. Pigmente. Durch zahlreiche Literaturangaben unterstützte Ausführungen über wasserlösliche Deckfarben, Chlorkautschukdeckfarben, Leder-Warmlacke, Leder-Kaltlacke u. Kombinationslacke sowie über gesundheitsschädigende Stoffe. (Farben-Chemiker 7. 127—30. 166—75. Mai 1936.) SCHEIFELE.

**B. I. Zuckerman**, *Vergleichende Beurteilung einheimischer [russischer] und ausländischer Caseindeckfarben*. Durch Messungen der Teilchengröße, der Sedimentationsgeschwindigkeit, der Wasserdurchlässigkeit der Filme, der Struktur der Filme usw. werden einheim. u. ausländ. Caseinfarben miteinander verglichen. (Leder- u. Schuhwarenind. d. S.S.S.R. [russ.: Koshewenno-obuwnaja Promyschlennost S.S.S.R.] 15. Beil. zu Nr. 1. 60—67. 1936.) SCHACHOWSKOY.

**J. Gordon Parker und A. Harvey**, *Die direkte Auslaugung von Gerbmaterialein für die Gerbstoffanalyse*. Vff. haben im offenen PROCTER-Auslauger unter vollkommen gleichen Bedingungen den Einfluß der Vorbehandlung auf die Auslaugung von Algarobilla, Dividivi, Mangroven-, Mimosarinde, Sumach, Myrobalanen u. Valonea untersucht u. zwar haben sie folgende 3 Arbeitsweisen verglichen: 1. Das Gerbmaterialein wurde zuerst 1 Stde. auf 105° erhitzt u. anschließend im PROCTER-Auslauger über Nacht im dest. W. geweicht. 2. Das Gerbmaterialein wurde nur über Nacht im PROCTER-Auslauger geweicht. 3. Das Gerbmaterialein wurde ohne Einweichen sofort ausgelaugt. Das Erhitzen auf 105° ergibt bei Algarobilla, Dividivi, Sumach, Myrobalanen u. Valonea niedrigere Werte für den Gerbstoffgeh. u. höhere Nichtgerbstoffwerte als bei der Auslaugung nach den beiden anderen Vorbehandlungen. Das Weichen über Nacht ist ohne Einfluß u. daher überflüssig. Als rationellste Arbeitsweise der Auslaugung haben Vff. gefunden, daß zuerst 750 cem bei ca. 45° abgezogen werden. Danach wird die Temp. allmählich bis auf 100° erhöht u. in der vorgeschriebenen Zeit wird auf 2 l ausgelaugt. Selbst bei dieser Arbeitsweise wird beim Sumach, dem gegen Hitze empfindlichsten Gerbmaterialein, kein Gerbstoff zerstört bzw. verändert, so daß Vff. auch beim Sumach nach dieser Arbeitsweise den höchsten Gerbstoffgeh. gefunden haben. (Ausführliche Tabelle.) (J. int. Soc. Leather Trades Chemists **20**. 339—44. Juni 1936.)

MECKE.

**N. W. Tsehernow und I. M. Letschitzki**, *Eine Methode zur Bestimmung der Gerbstoffe*. Diskussion verschiedener Gerbstoffbest.-Methoden u. Vorschläge zur Best. des wirklichen Gerbstoffgeh. (Leder- u. Schuhwarenind. d. S. S. S. R. [russ.: Koshenno-obuwnaja Promyschlenost S. S. S. R.] **15**. Beil. zu Nr. 1. 25—29. 1936.)

**Fernand Pothier**, *Beitrag zur quantitativen Bestimmung von Quebracho in Extraktmischungen*. Vf. hat untersucht, ob die Rk. Quebracho (Qu.) + Formaldehyd-Salzsäure zu quantitativen Bestst. des Qu. in Gerbstoffgemischen benutzt werden kann. Zu diesem Zweck hat er folgende Einflüsse untersucht: 1. Die Temp., bei der der Gerbstoffformaldehydnd. filtriert werden muß. 2. Die beste Ausführungsform des Auswaschens des Nd. 3. Die Trocknungstemp. des Nd. 4. Die Abhängigkeit der Menge Qu. von der Menge erhaltenen Nd. bei Qu.-Brühen mit üblichen Zusätzen (Oxalsäure, Al- u. Mg-Sulfat). Für das Verhältnis Gerbstoff:Nd. hat Vf. folgende Konstanten gefunden: Qu mit Bisulfit oder Sulfit behandelt 0,86, sulfittierter Qu. mit Oxalsäure behandelt 0,84, sulfittierter Qu. mit Al-Sulfat 0,85 u. sulfittierter Qu. mit Mg-Sulfat 0,80. Bei Gerbstoffmischungen, die Qu. u. Pyrogallolgerbstoffe (Kastanie, Valonea, Myrobalanen u. Sumach) enthalten, konnte er einwandfrei den Qu.-Geh. nach folgender Arbeitsweise bestimmen: Von den zu untersuchenden Gemischen werden 10 g auf 1 l gel. 100 cem dieser durch Filterkerze klar filtrierten Lsg. werden mit 10 cem HCl u. 20 cem 40%ig. Formalinlsg. versetzt, 30 Min. unter Rückfluß gekocht, durch Jenaer-Glasfilter Nr. 2 oder 3 h. filtriert, mit 250 cem kochendem W., darauf mit 50 cem 2%ig. Sodalsg., anschließend mit 100 cem 0,01-n. HCl u. zum Schluß mit 250 cem h. W. gewaschen. Der Nd., der nunmehr nur den aus Qu.-Gerbstoff + Formaldehyd gebildeten Nd. enthält, wird bei genau 60° zur Gewichtskonstanz getrocknet. (J. int. Soc. Leather Trades Chemists **20**. 278—90. Juni 1936. Couze, Lab. der S. A. Tanins)

MECKE.

**Walter Freudenberg**, Internationales Wörterbuch der Lederwirtschaft. Im Auftr. d. Internat. Gerbervereinigung, London. International Dictionary of the leather and allied trades. Dictionnaire international des cuirs et peaux et de leurs dérivés. Vocabulario internacional de la industria y del comercio de cueros. Vocabolario internazionale dell'industria e del commercio del cuoio. Wien: Springer [Ausflg.: J. Springer, Berlin] 1936. (X, 167, 40 S.) 4<sup>e</sup>. Lw. M. 20.—

## XXII. Leim. Gelatine. Klebmittel usw.

**Feldmühle A.-G., vorm. Loeb, Schoenfeld & Co., Rorschach**, *Einführung von Schwefel in sulfoniertes Ricinusöl*, dad. gek., 1. daß zwecks Herst. einer nicht trocknenden, als *Klebmittel* geeigneten M. wasserfreies Türkischrotöl mit S behandelt wird. 2. daß man statt Türkischrotöl dessen Red.-prod. verwendet. Z. B. wird Türkischrotöl getrocknet, mit der gleichen Menge eines Lösungsm., wie CCl<sub>4</sub>, u. mit 30% einer Lsg. von SCl<sub>2</sub> in CCl<sub>4</sub> (1:1) versetzt. Nach Beendigung der Rk. bläst man HCl mit Luft ab u. versetzt mit CaCl<sub>2</sub>. Nach dem Filtrieren u. Verdunsten des CCl<sub>4</sub> erhält man eine

stark klebende, viscose M., die zur Herst. von Raupenleim, Klebefolien, von durchsichtigen wasserfesten Folien u. als Unterlage für Lacke dient. (Oe. P. 146 172 vom 2/7. 1934, ausg. 10/6. 1936.) SEIZ.

**Robert J. King Co., Inc.**, Stamford, Conn., übert. von: **Robert J. King und Elizabeth C. King**, Stamford, Conn., V. St. A., *Kautschukhaltiger Klebstoff*, bestehend aus einer Lsg. von mastiziertem Kautschuk mit einem Geh. an 0,1—0,3% einer Mischung aus 75 (Teilen) sulfoniertem Mineralöl u. 25 n-Butylalkohol, gegebenenfalls mit einem Zusatz an S, Vulkanisationsbeschleunigern u. Metalloxyden. (A. P. 2 042 063 vom 25/7. 1934, ausg. 26/5. 1936.) SEIZ.

**S. A. Deschamps & Prevost**, Frankreich, *Klebstoff zum Aufkleben von Photographien*, bestehend aus einer Lsg. von Kautschuk in organ. Lösungsm., wie Bzl.,  $\text{SOCl}_2$  u.  $\text{CCl}_4$ , u. einem Geh. an Harz oder Wachs zur Erhöhung der Viscosität der Klebstofflsg. (F. P. 739 352 vom 17/12. 1935, ausg. 11/6. 1936. Luxemburg. Prior. 24/5. 1935.) SEIZ.

**Camille Dreyfus**, New York, N. Y., übert. von: **George W. Seymour**, Cumberland, Md., V. St. A., *Klebefolie zum Aufpressen auf beliebige Unterlagen*, bestehend aus einem Cellulosederivatfilm, der einseitig einen Überzug aus einem Kondensationsprod. aus mehrwertigen Alkoholen mit Aldehyden hat. (Can. P. 353 272 vom 11/6. 1934, ausg. 24/9. 1935.) BRAUNS.

**Stockholms Benmjölsfabriks Aktiebolag**, übert. von: **Gustaf Eckerbom**, Stockholm, *Klebefolie zum Verbinden von 2 Holzteilen unter Druck u. Hitze*, bestehend aus 70 Teilen Knochenleim mit wenig Glycerin, Glucose oder Ca-Lactat, die das Erweichen bei Wärme beschleunigen sollen, ohne die Filmhygroskopizität zu sehr zu steigern. (Can. P. 353 694 vom 19/9. 1934, ausg. 22/10. 1935.) BRAUNS.

**Harold Kushel**, Brooklyn, N. Y., V. St. A., *Herstellung von gefärbtem Klebepapier*. Papier wird in Form von Bahnen oder Streifen auf einer oder auf beiden Seiten gefärbt u. dann kalandert. Anschließend wird auf die gefärbte u. kalanderte Papierseite Leim aufgebracht, u. zwar in Form einer viscosen Lsg. von Knochen- u. Hautleim. Der Leimlsg. wird gegebenenfalls  $\text{HCHO}$  zugesetzt. Das Verf. dient insbesondere zur Herst. von Klebstreifen für Verpackungszwecke. (A. P. 2 039 808 vom 23/4. 1935, ausg. 5/5. 1936.) M. F. MÜLLER.

**Crosse & Blackwell Ltd., William Clayton und Robert J. Johnson**, London, *Dichtungsmittel für Behälter aus Metall*, bestehend aus einer Mischung aus einer Alkali- oder Erdalkalisilicatlsg., einer Dispersion eines Koll.-Stoffes, hygroskop. Substanzen u. Füllmitteln, wobei als Koll.-Stoffe Stärke, Leim, Albumine, in W. l. Cellulosederivv. oder Suspensionen von in W. unl. Cellulosederivv. u. als hygroskop. Substanzen mehrwertige Alkohole verwendet werden. Z. B. vermischt man eine 10%ig. wss. Methylcelluloselsg. mit 24 (kg) Na-Silicat, 12 Mehl u. 0,5 Eisenoxyd u. erhitzt 15 Min. auf 98°, setzt eine Lsg. von 1,5  $\text{CaCl}_2$  in W., 7 Glycerin u. 0,5  $\text{NH}_3$  zu u. verrührt. Nach einer weiteren Ausbildungsform stellt man ein Dichtungsmittel aus einer Mischung aus Na-Silicat, Stärke, hygroskop. Substanzen sowie Latex her, wobei der Kautschukgeh. 5—20% der Trockensubstanz beträgt. (E. PP. 432 571 vom 30/6. 1934, ausg. 29/8. 1935 u. 446 190 [Zus.-Pat.] vom 15/11. 1934, ausg. 21/5. 1936.) SEIZ.

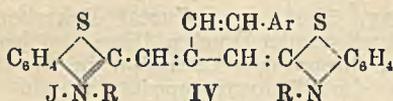
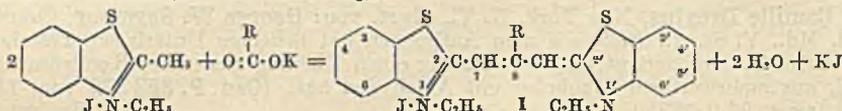
**Auguste, L. Roche**, Frankreich, *Schlauchdichtungsmittel*, bestehend aus feinst gemahlenem, gewaschenem u. getrocknetem Glimmer, der in das Ventil eingefüllt, sich als dünne, undurchlässige Schicht im Schlauchinnern festsetzt. (F. P. 799 942 vom 27/3. 1935, ausg. 23/6. 1936.) SEIZ.

## XXIV. Photographie.

**J. E. de Langhe**, *Das Problem der photographischen Entwickelbarkeit*. Vf. gibt eine krit. Übersicht über die verschiedenen Theorien der photograph. Entwickelbarkeit, von denen die OSTWALDSche Übersättigungstheorie die größte Wahrscheinlichkeit aufweist. Ein Halogensilberkorn ist in folgenden Fällen entwickelbar: 1. wenn durch Einw. von Licht oder Chemikalien an der Kornoberfläche Keime von Ag oder  $\text{Ag}_2\text{S}$  gebildet sind, an denen das Red.-Ag auskrystallisieren kann; 2. wenn der Potentialunterschied zwischen Ag-Potential u. Redoxpotential so groß ist, daß spontane Ag-Ausscheidung ohne Keim erfolgt (z. B. bei  $\text{SnCl}_2$  in alkal. Medium); 3. wenn die Kornoberfläche durch scherenden Druck gelockert ist, so daß an den Rissen das Red.-Ag sich ausscheiden kann; 4. wenn infolge Unterschreitung eines bestimmten Potentials

der Ag' an der Kornoberfläche die entwickelnden Ionen an Ag' herantreten u. genügend große Entw.-Keime bilden können; der letzte Fall liegt z. B. der Tatsache zugrunde, daß ein durch Elektrolyse gefälltes AgBr-Sol leichter entwickelbar ist als stabiles AgBr-Sol, bei dem nach KRUYT nur die Lockerstellen der Teilchen mit einer schützenden Doppelschicht besetzt sind. (Naturwetensch. Tijdschr. 18. 146—54. 20/6. 1936. Mortsel.)  
R. K. MÜLLER.

**Terutaro Ogata**, *Über Cyaninfarbstoffe. VIII. Eine neue Synthese von 8-Methyltrimethinthiocyaninderivaten und über die Reaktionsfähigkeit der 8-Methylgruppe.* (VII. vgl. C. 1935. II. 49.) Über die Darst. von 8-Methyltrimethinthiocyaninen vgl. HAMER (C. 1929. I. 897), BROOKER u. WHITE (C. 1935. II. 49). Vf. hat gefunden, daß sich 2-Methylbenzothiazoljodäthylat mit K-Formiat in Ggw. von Acetanhydrid zu einem Trimethinthiocyanin kondensiert (Ausbeute 20<sup>0</sup>/<sub>100</sub>), u. daß sich bei Ersatz des K-Formiats durch K-Acetat das 8-Methylderiv. bildet. Die Rkk. können wie folgt formuliert werden (R = H oder CH<sub>3</sub>):



Das 8-ständige CH<sub>3</sub> ist reaktionsfähig, denn durch Kondensation mit aromat. Aldehyden erhält man Farbstoffe vom Typus IV, welche gut wirkende photograph. Sensibilisatoren sind. Bemerkens-

wert ist hierbei eine erhebliche Verschiebung des Absorptionsmaximums nach den längeren Wellen hin.

**Versuche.** 1,1'-Diäthyltrimethinthiocyaninjodid (I, R = H), C<sub>21</sub>H<sub>21</sub>N<sub>2</sub>JS<sub>2</sub>. 2-Methylbenzothiazoljodäthylat u. K-Formiat mit Acetanhydrid 30 Min. auf 150° erhitzt, mit Ä., dann W. gewaschen. Aus CH<sub>3</sub>OH hellblaue Säulen, F. 269° (Zers.); vgl. VI. Mitt. Absorptionsmaximum (A.-M.) 560 mμ, Sensibilisierungsmaximum (S.-M.) 590 mμ. — 1,1'-Diäthyl-8-methyltrimethinthiocyaninjodid (I, R = CH<sub>3</sub>), C<sub>22</sub>H<sub>23</sub>N<sub>2</sub>JS<sub>2</sub>. Ebenso mit K-Acetat (165°, 60 Min.). Aus CH<sub>3</sub>OH kupferrote Krystalle, zuweilen stahlblaue Nadeln, F. 286° (Zers.). A.-M. 540, S.-M. 580. — 1,4,1',4',8-Pentamethyltrimethinthiocyaninjodid (II), C<sub>22</sub>H<sub>23</sub>N<sub>2</sub>JS<sub>2</sub>. Aus 2,6-Dimethylbenzothiazoljodmethylat u. K-Acetat. Aus CH<sub>3</sub>OH stahlblaue Krystalle, F. 279° (Zers.). A.-M. 540, S.-M. 580. — 1,1'-Diäthyl-8-methyl-3,4,3',4'-dibenzotrimethinthiocyaninjodid (III), C<sub>30</sub>H<sub>27</sub>N<sub>2</sub>JS<sub>2</sub>. Aus 2-Methyl-α-naphthothiazoljodäthylat u. K-Acetat. Aus CH<sub>3</sub>OH grün glänzende Nadelchen, F. 293° (Zers.). A.-M. 590, S.-M. 600. — 1,1'-Diäthyl-8-[α-furylvinyl]-trimethinthiocyaninjodid (nach IV, Ar = α-Furyl), C<sub>27</sub>H<sub>25</sub>ON<sub>2</sub>JS<sub>2</sub>. Aus I (R = CH<sub>3</sub>) u. Furfurol in Ä. + etwas Piperidin (90°, 30 Min.). Aus CH<sub>3</sub>OH grün glänzende Krystalle, F. 277° (Zers.). A.-M. 560. — 1,1'-Diäthyl-8-styryltrimethinthiocyaninjodid (Ar = C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>), C<sub>26</sub>H<sub>27</sub>N<sub>2</sub>JS<sub>2</sub>. Ebenso mit Benzaldehyd. Aus CH<sub>3</sub>OH stahlblaue Krystalle, F. 266° (Zers.). A.-M. 560, S.-M. 600. — 1,1'-Diäthyl-8-styryl-3,4,3',4'-dibenzotrimethinthiocyaninjodid, C<sub>37</sub>H<sub>31</sub>N<sub>2</sub>JS<sub>2</sub>. Aus III. Aus CH<sub>3</sub>OH grün glänzende Krystalle, F. 265° (Zers.). A.-M. 610. — 1,1'-Diäthyl-8-[p-dimethylaminostyryl]-trimethinthiocyaninjodid, C<sub>31</sub>H<sub>32</sub>N<sub>3</sub>JS<sub>2</sub>. Aus I (R = CH<sub>3</sub>) u. p-Dimethylaminobenzaldehyd. Grün glänzende Krystalle, F. 252° (Zers.). A.-M. 560, S.-M. 600. — 1,4,1',4'-Tetramethyl-8-[p-dimethylaminostyryl]-trimethinthiocyaninjodid, C<sub>31</sub>H<sub>32</sub>N<sub>3</sub>JS<sub>2</sub>. Ebenso aus II. Aus CH<sub>3</sub>OH grüne Krystalle, F. 292° (Zers.). A.-M. 570. — 1,1'-Diäthyl-8-[p-dimethylaminostyryl]-3,4,3',4'-dibenzotrimethinthiocyaninjodid, C<sub>39</sub>H<sub>36</sub>N<sub>3</sub>JS<sub>2</sub>. Ebenso aus III. Grüne, metallglänzende Krystalle, F. 288° (Zers.). A.-M. 610. (Bull. chem. Soc. Japan 11. 262—64. März 1936. Tokio, Forschungsanst. f. Phys. u. Chemie. [Orig.: dtsh.])  
LINDENBAUM.

**Heinrich Beck**, Photographie des Unsichtbaren mit Infrarot-, Ultraviolett- <Luminescenz-> u. Röntgenstrahlen f. d. Amateurgebr. Berlin: Photokino-Verl. 1936. (50 S.) 8°. M. 2.—  
**Carlton E. Dunn**, Natural color processes. Boston: Amer. Photographic Pub. Co. 1936. (202 S.) 12°. 2.00.